

# 広島県吳工業試験場報告

No. 5

昭和 29 年 3 月

1954

## 目 次

1. 日下和治・三宅暢之	新延性鋼鉄の研究(第1報)	1
2. 大比良健・龜本 草	超音波探傷器による鋼板の厚み測定	4
3. 佐久間安正・池田哲郎	高周波表面焼入の研究(第1報、第2報)	6
4. 佐々木寛・大宮義則	シエルモールディング法の研究(第1報)	13
5. 大宮義則・佐々木寛	鷹牧砂の研究(第4報、第5報)	18
6. 関岡幸之	万年筆用ペン先に就て	26
7. 佐久間安正・内藤達也	領ペン先の熱処理(第1報、第2報)	31
8. 佐久間安正・池田哲郎	鍛封の研究(第13報)	36
9. 佐久間安正・石田 節	ミシン針の熱処理(第4報)	40
10. 内藤達也・佐久間安正	錆の熱処理(第4報)	44
11. 東正十郎・下勝秋夫	防錆(針、鏡)包装の研究(第4、5、6、7、8報)	46
12. 下勝秋夫・吉川 保	銭金に関する研究(第2報)	58
13. 佐久間安正・久村正子	金切鋸刃の研究(第2報)	61
14. 日下和治・横田義雄	孫歯鋸の設計	63
15. 石田 節・堺田正雄	重油炉使用に関する二、三の研究	65
16. 内藤達也・佐久間安正	焼入用表面塗布液に就て(第1報)	71
17. 東正十郎・福富 厳	グラフトバルブの研究(第4報)	77
18. 東正十郎・金星敷三四子	# (第5報)	81
19. 辻和多留・東正十郎	# (第6報)	86
20. 東正十郎・辻和多留	# (第7報)	89
21. 東正十郎・村高保太郎	松脂油化工の研究(第8報、第9報)	93
22. 東正十郎・金星敷三四子	リグニンの研究(第1報)	102
23. 宗重文夫	活性炭の研究(第2報)	105
24. 藤井健三・金星敷三四子	葉綠素の化学と予備実験	108

縣立吳工業試験場

(吳市公園通り6丁目)

## 業 報

1. 小川 逸司・中村 真治 超硬工具に就て
  2. 佐々木 寛 鉄用シリンドライナーの鋳造
  3. 石田 第 フルト(塩類)を用いる加熱法
- 

## 雑 報

- 二神礼四郎 日常作業と技術会合

## 新延性鑄鉄の研究(第1報)

日下和治  
三宅暢之

A Research on New Ductile Cast Iron (1st Report)

by K. Kusaka and N. Miyake.

Authors investigated on producing pig iron exclude from air or gaseous oxygen. In this case, molten iron is made as ductile cast iron exactly by adding few % of Ca-Silicide, in other words nodular cast iron is made without using magnesium or cerium.

## I 緒 言

球状黒鉄鉄、ノデューラー鉄鉄或は延性鉄鉄などはすべて同質異名であるが、鉄鉄に Mg 元素を添加することにより片状黒鉄を球状化せしめ其の強度を増大すると共に延性を得るに至つたことは偉大な発明であり、機械金属工芸に及ぼす影響も少くない。我が国に於てもアメリカ及カナダの特許である Mg を使用する延性鉄鉄の特許権を得て既に発動機や各種機械の部品に使用されて来ているし、将来も益々発展するものと考えられる。

筆者等は此の延性鉄鉄或は球状黒鉄鉄を Mg を使用することなく、Ca-Si の添加により製造し得るものと考え研究に着手した次第である。

## II 鉄鉄黒鉄の球状化理論

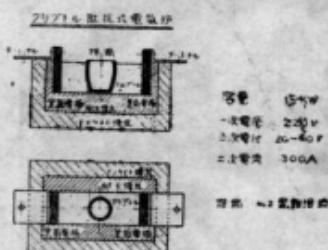
普通の黒鉄鉄の黒鉄は試験片の何れかの断面を検鏡しても片状、板状或は時に塊状を呈しているが、之は黒鉄が張力でなく、燃焼が結晶する場合に其の結晶時の作用により、黒鉄が片状に析出するものと考えられる。之が 0.05%程度の Mg の存在で何故に球状化するかは学会での興味の中心であり、飯高博士は黒鉄に Mg のガスが吸着して球状化するものと推論され、其の他多くの学者の説が発表されているが何れも判然としない。

筆者の一人はかつて耐錆鉄を造り、之に吸収せしめて得た黒鉄が特殊の微細な黒鉄を有していたことを想起した。即ち黒鉄の球状化と鉄鉄中に微量に存在する酸素との間に何等かの関係があり、鉄と酸素との結合付きは所謂ワースタイトとか或は之に近いものは分らないとしても、水中の酸素が常温の如き低温に於て鉄鉄に大いに影響することから判断して、鉄鉄が高温度で酸素と極めて密接な関係があり、之が黒鉄の球状化を助けるとするれば、強力な脱酸剤を使用し酸素を除去すれば球状化黒

鉄が得られるものと考えた。其処で更に推論したことは熔鉄を送る場合に大気中の空気を使用しないで或は火炎との接触を避ける方法(培塗炉又は電気炉)を用いるならば高炉鉄やキューポラ鉄より含有酸素量は少くなる。従つて Mg に比し簡単な脱酸剤例えば Ca-Si で黒鉄を球状化し得るものと推定したのが此の研究の前提であつた。

## III 研究結果

鉄石の還元並に製鉄は図に示す様なクリップトル抵抗式電気炉に 2 番の黒鉄坩埚を使用して行つた。



使用した鉄鉄石及び Ca-Si の成分は表々次の如きものである。

品名	化 学 成 分 (%)							
	Fe	SiO <sub>2</sub>	Mn	P	S	Cu	TiO <sub>2</sub>	Ca
スレグ	69.4	1.84	0.11	0.063	0.008	0.14	—	—
鉄鉄石	68.2	5.23	0.64	0.124	0.07	0.06	6.20	—
田内産 砂	68.2	5.23	0.64	0.124	0.07	0.06	6.20	—
Ca-Si	8.85	52.2 (Si)	0.10	0.042	0.129	—	—	26.5

還元剤として木炭粉を20%使用し、適当な Flux を添加して空気の接触を避けると共に Slag を調整した。

焼鐵は Ca-Si を添加しない場合、適当量を添加した場合を夫々普通の砂型に鑄込み、鋳放しのまゝで検鏡、抗張力、分析試料を探つた。何れの鉄石を使用しても Ca-Si を添加しないものは白鐵であつて写真 1 に示す様なものであるが、之等に Ca-Si を添加したものは写真 2 及び写真 3 に示す如くフェライト或はフェライト+パーサイト地に球状黒鉛の点在した組織となり、多くの実験例は何れも此の傾向が認められる。

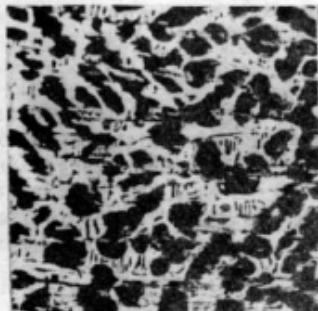


写真 1  $\times 180$

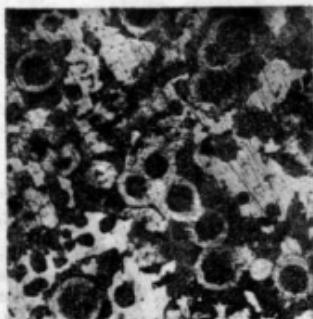


写真 3  $\times 180$

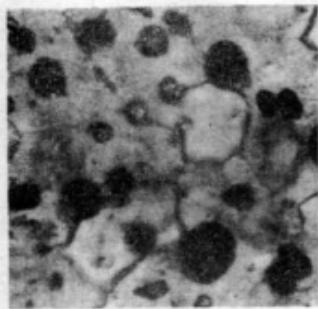


写真 2  $\times 380$

機械的性質の1例を挙げると次の様である。

抗張力  $41 \text{ kg/mm}^2$

延伸率(標点距離 50 mm) 2 %

硬 度(ブリキル) 180

撫は此の焼鐵で製造したリングの押圧試験片を写真 4 に示す。上のリングは試験前、下のものは 1カ所が破損するまで押圧変形せしめたものを示している。又旋削粉は写真 5 に示す如く通続したものとなる。

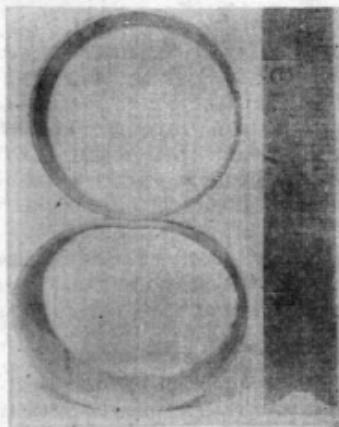


写真 4 押圧試験片



写真 5 旋削粉

## 重 結 言

此の研究は今後多くのデータを出さなければならないが、希望に Mg 或は Ce 又は其等の合金を添加しなくとも、單に Ca-Si の添加により延性鍛鉄を得られることは想定いなく、従つて必ずしも外国特許を使用しなくとも、目的を達成しうるものと考えられる。

以上

文 献

- 1) 濱高一郎：鉄と鋼（昭和28年 9月号）
  - 2) 日下和治：鉄と鋼（昭和18年 2月号）
  - 3) 日下和治：日本建築界誌（昭和16年 8月号）
  - 4) 日下・三宅：昭和29年1月11日発行特許出願公告

高一·第二册

## 超音波探傷機による厚み測定法

大比良健亭

上 緒 言

近來我が國に於ても超音波探傷法の普及は著しく盛んになり重要機械部品に対しては此の検査法が無くてはならない物となり、超音波探傷機の数も増加して参りました。然し残念な事には超音波による薄物の厚み測定の可能性があるにも関わらず探傷機に於ては、30mm以下の鋼材の厚みの測定が出来なかつたのでありこの部分に於ては薄物専用の超音波厚み計に頼つてゐたのであります。筆者は此の普及したる探傷機の運用調査を薄物に対しても抽張せんとの念頭から研究を開始して最近好結果を得たので我々の方法をこゝに紹介致したいと思ひます。

工具 简介

超音波による厚みの測定は計尺の使用出来ない部分特に内部の見えない場合に使用されるのが本来の目的であります。測定出来る材質としては鋼、銅合金、錫合金その他の金属で鍛造、鋳、錫等を除いたもの又ガラス、磁器、プラスチック等の非金属の測定も可能であります。使用例としては船底鋼板の腐蝕度、敷装ポンベの偏肉及び腐蝕度、ボイラーの腐蝕度、圧延工場に於ける圧延鋼板の層状亜裂の検査等種々の方面に使用範囲を拡張し得るものである。

## 三 原 理

二つの平行面を持つ鉄板があつてその一平面から鉄板内部に音響を送り込むと音響は材質内を傳播し他の面に達して反射され戻つて来る。この反射が両面により繰り返えされて往復運動をなすこの振動数は厚みの函数となる。この振動数を知る爲にラウエン管に振動波形を捉えて厚みを測定する説である。超音波測定計として専門に製作されたものはその原理が似ている様であるが次の点に於て大きく異つてゐる。即ち超音波の反射エネルギーは厚みと超音波の周波数と共に変化するものであつて其の最大は板厚が超音波波長の半分の整数倍になつた時であり最小は板厚が波長の四分の一の奇数倍に達した時である。故にこの反射エネルギーの最大の周波数を知る

ことにより求める事が出来る。この方法をレゾナанс法又は共振法と云う。大体ラジオ調整に使用するナストオタシレーターの様な機械であつてラヂオに於けるアンテナが水晶振動片に、スピーカーがレシーバーに變つてゐる様なものである。この機械は $\pm 5\%$ の精度しかないので更に精度を上げる目的でレシーバーをプラウン管に變えた機械も出来ている。この場合精度は $\pm 2\%$ 程度である。

我々の研究対象となる振動波形法の原理を更に詳細に説明すると音波が二つの面で反射を繰返す場合の振動数 $f$ と材料の厚み $t$ と材料内を伝播する音速 $c$ との間に次のような関係がある。

(1) 式より厚み  $t$  は振幅数に反比例する。故に振動数又は波長を知る事により厚みを測定出来る。一般の振幅機に於けるブラン管の螢光面上に生ずる水平線の長さは時間の函数である。故に之を時間軸と呼ぶ。然し斜陽線スポットの水平移動速度は加速度を有する爲め水平線の長さを測定する事により簡単に時間を見る事が出来ない。故に振動又は波長をブラン管で測定するには特殊の案考を必要とするに至る。

■ 厚み測定法

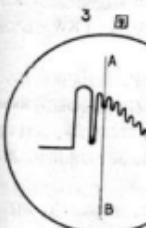
(1) プラウン管のはば中央に水平掃射軸に対し直角に線 A B を引くこの線は波長測定の基準線となる。更に水平掃射軸に直角に線 C D を引き A B と C D の二平行線間を約 20mm とする。(1図)

(2) 5mm~90mm の板厚を正確に測定された鉄板数種用意し之をゲージとする。

(3) 探触子の水晶板を 5MC として周波数のツマミを 5MC に合わせる。

(4) 水晶片と鉄板の間に油、グリセリン、水ガラス等を置いて水晶片をゲージ用鉄板に当てる。プラウン管には 2 図の如き映像を生ずる。

(5) Hor Adj のツマミを 0 に持つて

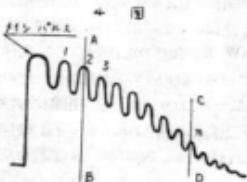


2 図

来ると 3 図の如き波形を生ずる。以後このツマミに觸れない。3 図の波形の内始めの大きい波はメインパルスであつて之は本測定に無関係の波形である。関係のあるのは以後の鋸歯状波形である。

(6) Hor Pos のツマミは成可く大なる位置に固定する。例えば 5~10 の間に決定し映像調整の際に觸れてはいけない。

(7) Sweep Adj のツマミを廻して鋸歯状の第一乃至第三波の頂点を基準線 AB 上に持つて行く。(4図)



4 図

(8) [C D 線に最も近い山を n 番とし n 番の頂点と AB 線間の水平距離をノギス等で計りその間の平均波長(平均ビッチ)を求める。

(9) 同様にして各ゲージの平均波長を求める。

(10) 次に板厚と波長を縦横にとり図表を作り各ゲージ

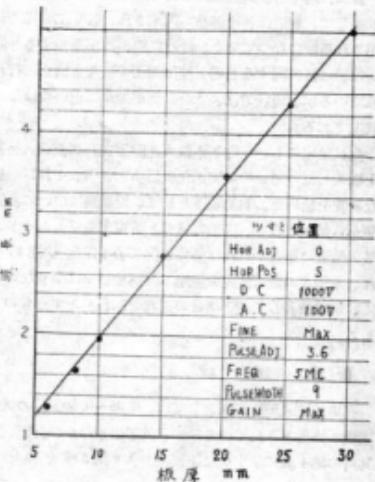
のそれに相当する位置に記入する。

之が波長を測定して厚みを求める計算図となるわけである。

(11) 計算図の精度を期する爲め多くのゲージにより波長と厚みの係関を求めて線図の補正を行ふ必要がある。

## V 結 言

第 5 図



5 図はマイクロメーターにて精確に測定された板厚に対する波長の線図である。これによれば ± 2% の誤差にて未知の板厚を測定出来る。本法は Hor Adj. と Hor Pos. を固定すれば加速度を以て移動する階級線スポットの 2 点通過の時間が殆んど一定であることを利用した方法である。

筆者は超音波探傷機そのままで薄板の厚み測定法を各種考案した内で最も誤差の少いこの方法を公表することにした。

なほ本法にては超音波探傷機に附属している水晶片が 5MC が最高なる値最少測定板厚は 3mm 以上 50mm まで、50mm 以上は不精确となり、3mm 以下で高調波が出現して線図が不連続的となる。

以上の事を附記してこの発表を終りたい。

# 高周波表面焼入に関する研究（第1報）

佐久間 安正  
池田 哲郎

## I 緒 言

鉄鋼に対する高周波表面焼入の適用面は、職後急速に発展して、最近は各種部品に適用され、広く工業界に利用される傾向になつて來た。此様に適用面が進歩すると同時に、これに関する基礎、適用両面の研究も盛んに行われているが、現状では、まだ研究が生産に追いつかない状況である。

当試験場でも、一昨年水銀火花回路式高周波焼入装置を購入したので、その実用化を計ると共に、それに必要な研究を始めた。勿論順序として、炭素鋼についての実験から始めたので、従来の研究と重複する点もあるが、焼入装置の型式が異れば硬化状況に若干差異も認められ、本型式の焼入装置を使用した実験結果は余りないので、敢て公表して読書諸賢の批判を乞わんとするものである。

## II 供 試 材

高周波焼入用炭素鋼としては、0.35~0.50%Cの低碳素鋼が適当とされている<sup>1)</sup>が、入手出来なかつた爲、過共析の第1表に示す様な組成のヤスリ鋼3種を使用した。

第1表

	C	Si	Mn	P	S	Cr
供 試 材	1.34	0.14	0.62	0.020	0.020	0.23
JES 規 格	1.30~	0.15~	0.60	0.030	0.030	0.20~
S K Y 3	1.50	0.35	以下	以下	以下	0.50

素材は直徑 36mm の丸棒で、加工組織のままのものであつたが、試料調製後焼純すれば、表面が吸収する懸念があるので、このまま 25KW のベル型焼純炉中で、820°C に 1 時間加熱後炉中冷却し、之から直徑 33mm、高さ 8mm、中心に直徑 6mm の孔を穿つた試料を削り出して供試材とした。

焼純後の硬度は第2表の通りで、組織は球状セメントイト組織であった。但し粒界の初析セメントイトは切れ疎散化はしているが、まだ粒界が見受けられる程度である。

第2表

測定位置	ビックカース硬度		
外 部	218	211	215
内 部	218	214	215

## III 実験方法

装置は富士電波製の 35KVA 水銀火花回路式高周波焼入装置で、焼入時の正確な出力の計測が出来ない爲、一次側の入力を測定した。又試験片の対線輪面積が 8.29 cm<sup>2</sup> であるから、1 cm<sup>2</sup> 当りの入力を 1 KW として入力の最低を 8 KW とした。

元来本装置は構造上、急速に所定の電力を供給することが困難な爲、最初試験片を電磁石で線輪の直上 50mm の位置に保持しておき、所定電力になつた時、試料を線輪中に入れて所定時間加熱した後、直下の水槽中に落下焼入した。

硬度は試験片の縦断面について、加熱端から、明石製作所製ミクロビックカース硬度計（荷重 500gr）を使用して測定し、数個の平均値を求めた。

## IV 実験結果とその考察

### 1. 加熱前色輪

試験片の表面には、同心円の加熱前色輪が、それそれ現われた。之は第3表に示す様なもので本実験の範囲内では、8 KW 3 秒加熱の場合を除いて、大体二つの周期から成つてゐる。此のうち最外層の灰色層の範囲が、大体硬化層になつておらず、以下色の相違はあつても、Ac<sub>1</sub> 变態温度以上には加熱されていない爲、多少の歪曲化はあるかも知れないが、硬度に著しい影響を及ぼす迄には至つていない。

横山博士は本輪の内灰色層に関するものを更に細分して、加熱型式を數種に分類して居られるが<sup>2)</sup>、本実験に於ては硬化範囲が大体灰色層に該当し、入力が増し、加熱時間が長くなると共に、此の灰色層にスケールが附着する状況が見られたにすぎない。本輪色輪は勿論試験料の各部が該温度に加熱され、その場所にその温度に相当し

第 3 表

時 間	3 秒			5 秒			7 秒		
	入 力	深さ mm	色	週期	深さ mm	色	週期	深さ mm	色
8 kw	0~1.5	青灰色		0~0.5	灰 色		0~1.5	灰 色	
	1.5~2.5	淡青色		0.5~2.5	灰 青 色		1.5~4.0	青灰色~淡青色	
	2.5~3.0	堇 色		2.5~3.0	紫色~褐色		4.0~4.5	紫 色	
	3.0~4.0	褐色~薺黄色		3.0~4.0	淡青色		4.5~5.0	薺 黄 色	
				4.0~5.0	堇 色		5.0~5.5	青 色	
				5.0~6.0	褐色~薺黄色		5.5~6.0	堇 色	
10kw	0~1.5	灰 青 色					6.0~7.5	褐色~薺黄色	
	1.5~2.0	紫 色							
	2.0~2.5	薺 黄 色							
	2.5~3.5	淡青色							
	3.5~4.0	堇 色							
	4.0~5.0	褐色~黃色							
12kw	0~2.0	青灰色		0~2.0	灰 色		0~3.5	灰 色	
	2.0~2.5	紫 色		2.0~5.0	淡青色		3.5~5.9	黑 色	
	2.5~3.0	薺 黄 色		5.0~5.5	紫 色		5.9~9.7	淡青色~堇色	
	3.0~4.0	淡青色		5.5~7.0	灰 青 色		9.7~11.0	褐色~薺黄色	
	4.0~4.5	堇 色		7.0~7.5	堇 色		11.0~12.5	淡青色~堇色	
	4.5~5.5	褐色~薺黄色		7.5~9.5	褐色~薺黄色		12.5~13.5	紫 色	
15kw	0~2.0	灰 青 色		0~2.0	灰 色		0~4.5	灰色及黑色	
	2.0~3.0	淡青色~紫色		2.0~2.1	黑 色		4.5~6.8	青灰色~淡青色	
	3.0~3.5	褐 色		2.1~5.5	灰 青 色		6.8~7.2	淡 黄 色	
	3.5~4.0	灰 青 色		5.5~6.5	紫 色		7.2~8.7	青 色	
	4.0~4.5	堇 色		6.5~7.1	褐色~薺黄色		8.7~10.2	堇 色~紫 色	
	4.5~5.5	褐色~薺黄色		7.1~9.0	淡青色~堇色		10.2~13.5	褐色~薺黄色	
				9.0~11.5	褐色~薺黄色				

た厚みの酸化被膜が形成され、之によつて第3表に示すような色の相違が現われたもので、生成した酸化被膜の厚さの変化に伴つて、一次二次と逐次に光の干渉が進み、反射光は色調の変化をくりかえす事になる。之が色の織が成る周期を以て現われる理由で、吾々はこの干渉光波の構造を読めている事になる。

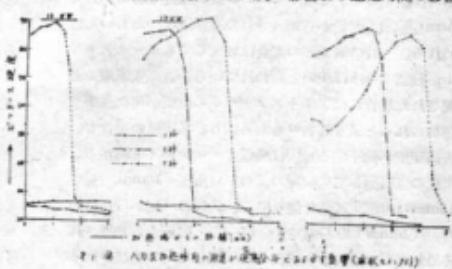
更にこの加熱着色輪現出の実験面での効果としては、被加熱体の表面に現われる此のリング状の模様をしらべて、最外層に当る灰色層の幅を測定すれば、硬化層の深さが大凡見当がつくと言う利点がある。

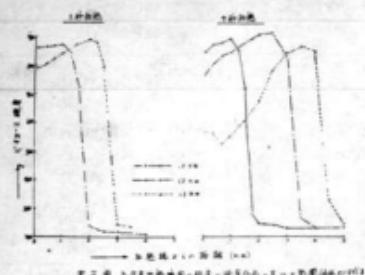
## 2. 硬度分布ならびに組織

硬度分布は第1図及び第2図の通りである。すなわち入力8KWの場合には7秒通電しても全然焼は入らず、10KW以上になつても、10KW 3秒及び5秒、12KW 3秒、15KW 3秒の様に、比較的

通電時間の長いものは加熱端近くが僅か硬化する事はあつても、全然焼が入らず、此の硬化も急冷による亞硬化が多いものと思われる。

硬化深度は勿論入力及通電時間が増すと共に深くなるが、本実験の範囲では入力の影響より通電時間の影響





の方が大きいようである。

表面硬度は一般に言わざる如きに最高硬度を示さず、最高硬度帯は表面から或深さ入つた所にある。又表面硬度は硬化深度が増すと共に、すなわち入力及び通電時間が大きくなると共に低下する。顯微鏡組織を見ると、結晶粒内の球状セメントタイトが最外層では殆んど見られず、粒界のセメントタイトも、10KW 7秒及び 12KW 5秒では切れ切れになつてはいるが、末だ粒界を判別出来る程度であるに對して、15KW 5秒になると僅かに一部つながつてはいるにすぎず、更に 12KW 7秒及び 15KW 7秒になると、初折セメントタイトは殆んどオーステナイト中に固溶されて、表面近くでは見受けられない程度になる。

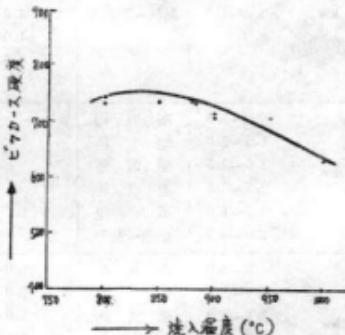
尚此の球状セメントタイトは何れも試料内部へ進むに従つて、初折セメントタイトは次第につながり、又粒内のセメントタイトも未固溶のままで見る事が出来る様になる。

裏地の組織は入力及び時間の小さい内は、極めて微細なマルテンサイトで、いわゆる Hardenite に属するものであるが、12KW 7秒及び 15KW 7秒では表面近くは粗大なマルテンサイトになり、内部へ進むに従つて、次第に微細な Hardenite 組織に變つて行く。

以上の諸点から、試料表面は過熱され（本試料の組成から推察すると、恐らく 1000°C 近い温度であろう）て Acm 变態温度附近から焼入された状態になつたものと思われる。一般に炭素鋼の場合は焼入してもオーステナイトが残留する事は少いと言わざる如き、高炭素鋼で過熱された場合には、オーステナイトの残留がかなり多く認められると言ふ報告もある通り、本実験の場合も、表面硬度が低下する原因是残留オーステナイトに在る。

此の点に関して、同種の試料から直径 10mm、長さ 15mm の円柱状試料を割り出し、試料の一端から長さの  $\frac{1}{2}$  (10mm) を石綿で十分巻いて、側面から加熱される恐れがない様にして、露出した一端からだけ加熱される様にしてソルトバス中で、800, 850, 880, 900, 950, 1000°C

の各温度に 2 分加熱後、加熱端だけを水冷し、加熱端からの横断面硬度を測定した。此の実験の加熱端から 0.1 mm の位置における硬度変化は、第 3 図の通りである。すなわち、850°C 焼入のものが最も硬度が高く、之より焼入温度が高くなると共に硬度は低下して、1000°C 焼入では Hv 600 程度の硬度になる。



第 3 図 焼入温度の硬度に及ぼす影響

之は焼入温度が高くなるに従つて、粒子が粗大化すると共に、オーステナイトの残存量も増す爲であつて、前記高周波焼入の際、表面硬度が内部硬度より低くなるのも、全く同様に表面の方が温度が高くなり、オーステナイトの残存量も多くなる事に起因する。

なお Cr が含有されると、炭化物が安定して活性化され難くなり、焼入試料表面にもセメントタイトが残留して見る事が出来ると言わざる如き、本実験に使用した試料に含有する程度の Cr 量では、さほど著しい影響はあるまいと思う。

次に最高硬度は、12KW 7秒までは入力及び通電時間が増すと共に高くなっているが、更に 15KW 7秒になると、かえつて低下する傾向がある。

最高硬度を示す位置が表面から或深さ入つた位置にある現象を三谷、廣瀬両氏は残留オーステナイトが少く、セメントタイトが残留し、微粒であり且立方晶マルテンサイト組織である爲のと説明して居られるが、之は言いかえると、その材質に應じた適温に加熱焼入されていると言ふ事であつて、前記表面部が過熱されて硬度が低下する事に対する説明と表裏をなすものである。

又三谷、廣瀬両氏の過共晶鋼についての実験<sup>6)</sup>では、セメントタイトが珠状化した組織の材料は、焼入深度が少く共 4 mm 以上ないと硬化しないとなつてゐるが、本実験によると深度 1 mm 前後でも十分硬化している。之は

岡氏の実験が低クローム鋼及び軸受鋼の様な比較的Cr含有量の多いものについて行なっているのに反して、本実験程度のCr含有量ではセメントサイトの固溶化を妨げる程でもない爲、此の様な差異が現われたものと思う。

所謂轉移層と称される部分の組織も、次第にトルースタイトが増えて、マルテンサイトが減少し、トルースタイトとマルテンサイト及び球状セメントタイトが混在した組織で、格別に異常は見受けられず、要するに不均一加熱と不均一冷却によつて斯る相が混在するに至つたものである。

唯15KW 7秒加熱のものだけが表面硬度は著しく低く最高硬度も実験の範囲では最も低く、且硬度の山が二つ現われてゐる。其の他の試料と非常に異つた傾向を示している。此の組織はセメントタイトは表面近くでは固溶して殆んど見受けられないが、内部へ行くに従つて次第に増し、深さも表面から3mm位迄は粗大なマルテンサイト（但し表面から0.1mm辺りは前々細かい組織で、0.7mm辺りの方粗大になつてゐる）であるが、次第に微細なマルテンサイトに變り、4mm辺りからトルースタイトが現われ始め、次第に最初の焼純組織に近づいて行つて5mmをすぎると、素材の組織と大差はない様になる。上記0.1mmと0.7mmのマルテンサイト組織の相対度の差が硬度の第一の山を生ずる原因であるが、之は本焼入人が噴水式でなく落下式である爲、水中に試料が落し到達する迄に、最外部の温度が多少低下し、最外層の方が逆に多少硬度が高く現われる様になつたものと考える。勿論此の場合、全体として表面側の硬度が著しく低下している事は、やはり前記の墨り過熱による残留オーステナイトの増加に起因するものであらう。

## V 結 言

高炭素のヤスリ鋼に、球状化焼純を施し、球状セメントタイト組織にしたものについて、高周波表面焼入実験を行つた結果は次の通りである。

1. 試料表面に灰色乃至黄色に着色された輪状の筋が現われる。之は大体に週期に現われるが、加熱によつて

試料表面に生成した、酸化被膜の厚さの変化に基づく干涉光波に原因するものであつて、最外層の灰色部が硬化層の深さを現わす。

2. 硬化深度は、入力及び通電時間が増すと共に深くなる。

3. 最高硬度帶は表面から或深さ八つ所にあり、15KW 7秒までは、入力及び通電時間の増加と共に硬度も高くなる。

4. 表面硬度は一般に低く、硬化深度が増すと共に低下する。之は表面が過熱されて、残留オーステナイトが増した爲である。

5. 入力15KWで7秒加熱したものは、特に表面硬度が低く、最高硬度も又本実験の範囲では最も低いが、何れも残留オーステナイトの増加によるものである。又此の場合硬度の山が二つ現われるが、表面の第一の山は焼入の際の表面温度の低下によるものと思う。

6. 12KW 7秒及び15KW 7秒では、マルテンサイトは粗大な針状を呈しているが、其の他のものは何れも微細なマルテンサイト、すなわち、いわゆる Hardenite組織である。

7. 轉移層の組織も、トルースタイト、マルテンサイト、バーライト及び球状セメントタイトの混ざつた組織で格別異常は認められない。

## 文 献

- 1) 西村：日本金属学会誌、A14(1950), 9, 16
- 2) 漢山：日本鉄鋼協会28年春季講演大会発表
- 3) 河上：最新金属性学系、6巻(1940), 219
- 4) 石田・若木・三谷：大阪府工業奨励館報告、2(1950), 106
- 5) 三谷・高瀬：大阪府工業奨励館報告、4-1(1952), 5
- 6) 濱住：金鋼、(1940), 376
- 7) 三谷・高瀬：大阪府工業奨励館報告、3-2(1951), 52

## 高周波表面焼入に関する研究（第2報）

佐久間 安正  
池田 哲郎

### I 緒 言

さきに第1報において、球状セメントタイト組織の高炭素鋼について、高周波表面焼入実験結果について報告したが、同じ材料を使用して、層状バーライト組織にしたものについて、全く同じ条件で実験を行つたので、此結果を報告すると共に、前回の結果と比較して、組織の相違つまり前述理の相違が、高周波表面焼入の結果に対し、どの様な影響を及ぼすか検討して見たいと思う。

### II 供試材及実験方法

供試材の組成は前実験と同様で、 $1.34\%C$  のヤスリ鋼である。之を  $950^{\circ}\text{C}$  に 2 時間加熱後焼純し、炉中冷却したものから、第1報と同じ寸法の試料を割り出して使用した。

組織は初析セメントタイトおよび層状バーライトより成る。実験方法もすべて前と同様である。

### III 実験結果とその考察

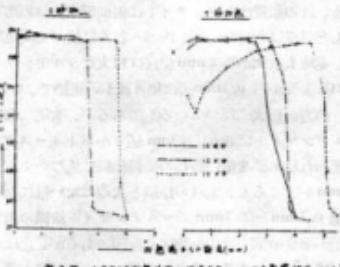
#### 1. 加熱着色輪

試料表面に同心円の加熱着色輪が現われる事は、前実験と全く同様で、その傾向にも変りはなく、やはり最外層の灰色部が硬化層になつてゐる。

#### 2. 硬度分布ならびに組織

本実験に使用した範囲の、入力および通電時間  $10\text{KW} 7\text{秒}, 12\text{KW} 5\text{秒}, 7\text{秒}, 15\text{KW} 5\text{秒}$  では、何れも十分焼入が入る。

入力時間の増加と共に、表面硬度は低下し、硬化深度が深くなる傾向は、球状セメントタイト組織の場合と全く同様であるが、表面硬度低下の度合は球状セメントタイト組織の場合程著しくはない。測定結果は第1図および第2図の通りである。



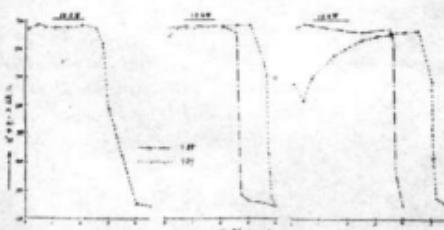
第1図 入力kwと熱時間と表面硬度との関係(球状セメントタイト)

層状組織も、5秒の加熱では別に異状組織も現われず、加熱端近くの外層は、微細なマルテンサイト地に、極く僅か初析セメントタイトが切れ切れになつて存在し、内部へ入つて  $2.5\text{mm}$  位の位置になると、次第に初析セメントタイトが初期に残る様になり、同時に層状バーライトが残存する。又此よりからトルースタイトも現われ始め、やがて素材と同様の層状バーライト組織一色になる。此あたりがいわゆる轉移層に該当する位置で、不均一加熱（拡散不十分の原因にもなる）および不均一焼入に起因するものである。尚上記粒界の初析セメントタイトが明瞭に現われ始める位置までは、硬度には殆んど変化がなく、残留オーステナイトによる表面硬度の低下も殆んどない。

次に 7 秒加熱の場合について、夫々説明する。

#### A. $10\text{KW} 7\text{秒}$ 加熱の場合

表面から  $2.5\text{mm}$  の深さまでは、最外層附近では固溶されていた初析セメントタイトが、次第に増加して行く。素地は微細なマルテンサイトである。然し  $2.75\text{mm}$  になると、所々に層状バーライトの塊りが現り始め、 $2.9\sim 3.0\text{mm}$  になると、不



第2図 入力kwと熱時間と表面硬度との関係(層状セメントタイト)

均一組織が現われて来る。すなわち、良く発達した層状バーライトの地の中に、所々微細なマルテンサイトが島になつて存在し、その境界部にトルースタイルが現われている。之がいわゆる轉移層に關するもので、上記組織から考えると、加熱時の異状すなわち拡散不十分で、部分的に炭素濃度が異なると云う不均一加熱と、不均一冷却によつて、此様に各種の組織が混在するに至つたものと考える。

此附近をミクロ硬度計によつて硬度測定をするとき、 $Hv$  266, 287, 323, 376, 413, 528, 544, 602, 872, 886, 911 と云う様に、バーライト乃至マルテンサイトの各種組織が混在している事を示す。

尚 3.5mm より深くなると、良く発達した層状バーライトと、初析セメントタイトより成る素材組織になつてゐる。

#### B. 12KW 7秒加熱の場合

之も 10KW の場合と同じ傾向を示している。すなわち硬化限度の不均一組織は、3.6~3.7mm の間に現われ、やはりバーライト乃至マルテンサイトの各種組織が混在している。

唯表面近く 0.7mm 附近まで、細かい針状マルテンサイトが現われている点が異なるが、之は 10KW の場合より、加熱温度が少し高くなつた點である。従つてオーステナイトの残留量も多くなり、第 2 図に示す様に 10KW の場合よりも、少し表面硬度が低下している。

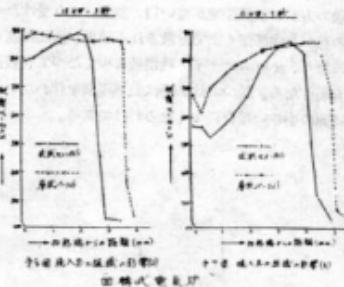
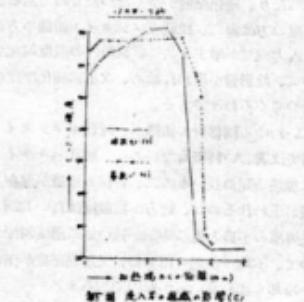
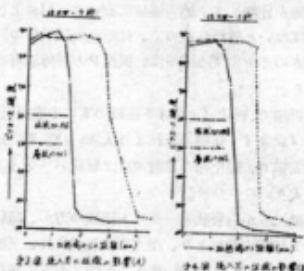
#### C. 15KW 7秒加熱の場合

球状セメントタイト組織の試料の場合もそうであつた様に、此条件の場合が組織の不均一性は最も顯著である。

すなわち、最外層 0.1mm 近くは粗大な針状マルテンサイトになつてゐるが、0.4~0.7mm 附近になると、マルテンサイトはもつと粗大になる。之が硬度の山が二つ出来る原因であつて、第 1 図に述べた通り、加熱終了後水槽に落下焼入されるまでの表面温度の低下に基づくものと考える。以下 2.0mm 近くは微細なマルテンサイトと針状マルテンサイトが混在しているが、2.0mm 以上になると針状マルテンサイトはなくなる。更に 5.0~5.1mm では、前と同様に微細なマルテンサイト（ハーデナイト）層状バーライトおよびトルースタイルの混在組織になる。此生成原因もやはり加熱温度の不均一と、冷却速度の不均一に基づくものである。

次に本実験結果と、球状セメントタイト組織の試料を使用した前実験結果とを比較すると、第 3~第 7 図に示す通りである。

表面硬度は、何れも球状セメントタイト組織の方が低いが、その硬度差は、入力及加熱時間の差と共に大きくなる。



なつてゆく。

硬化限度は、層状バーライト組織の方が深く、その差は入力及時間の小さい程大きい。最高硬度には大差はない。

茲で Steinmetz の高周波加熱の際の、電流と滲透深さに関する式を引用すると

$$D = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{P}{MF}}$$

で、此に滲透深さに影響する因子は、固有抵抗  $P$ 、導磁率  $M$  および周波数  $F$  である。

両実験を比較して、焼入温度において、MおよびFには大差はないと思われるが、此際両組織試料の間で、滲透深さの差を生ずる因子は、抵抗Pと熱傳導度の差だけとなる。

過共析鋼で、層状バーライト組織のものの電気抵抗は、珠状セメントイト組織のそれより大きい<sup>1)</sup>。更に珠状化組織は安定で、炭化物の拡散速度は層状バーライト組織の方が大きい<sup>2), 3), 4), 5)</sup>。

以上の二点から層状バーライト組織の方が、珠状セメントイト組織の試料より、深くまで加熱され、又拡散速度も大きいから、より深い所までが焼入温度に加熱された状態になり、硬化深度が深くなつたものである。所が熱傳導度の方は逆に、珠状セメントイト組織の方が良いから、人力時間が増すと共に、試料内の温度勾配が小さくなつて、此影響が現われ始め、次第に硬化深度の差が少なくなつてくるわけである。

次にいわゆる轉移層の組織が、珠状セメントイト組織の試料では著しい特徴もないのに、層状バーライト組織の特に加熱時間の長いものに、各種の組織が混在した異状組織が現われるのは、此方が拡散度は良いにも拘らず、熱傳導の不良と更に時間が長い爲に温度勾配が大きくなつて、不均一加熱を招来し、又加熱深度が深い爲に不均一冷却も起し易い事が原因であろう。

最後に表面硬度の差を生ずる原因は、層状バーライト組織の方が、加熱深度が深い爲、加熱により受けた一定量の熱が、内部深くまで分散される結果、表面硬度も低目になり、オーステナイト残留量も少くなつて、表面硬度も高くなる。従つて此影響は過熱現象を作わない人力及時間の小さい場合程少くなるわけである。

## 重 結 言

高炭素のヤスリ鋼を原料として、高周波表面焼入を行い、試料の加熱前の組織の差（珠状セメントイトおよび層状バーライト）が、焼入結果にどんな影響を及ぼすか調べた結果は、次の通りである。

### 1. 層状バーライト組織の場合

A. 入力および加熱時間が増すと共に、表面硬度は低下し、硬化深度は深くなる。

B. 最高硬度を示す場所は、表面から或深さ入つた所にある。然し此硬度の勾配は、珠状セメントイト組織の場合程大きくなはない。

C. いわゆる轉移層の組織は、マルテンサイト、バーライトの各種組織の混在したもので、加熱時間の長い場合にのみ比異常組織が現われるが、之は不均一加熱と不均一冷却に基づくものである。

D. 硬化深度は、層状バーライト組織の方が深く、その差は入力および加熱時間の小さい程大きい。

### 3. 最高硬度には大差はない。

### 4. 表面硬度は、層状バーライト組織の方が高い。

5. 轉移層の特異組織も、層状バーライト組織の場合にだけ現われる。

## 文 献

- 1) 近藤：日本金属学会誌、11(昭22)，9
- 2) 近藤：日本金属学会誌、12(昭23)，25
- 3) 川口：日本金属学会誌、B15(昭26)，212
- 4) Johansson V. Seth : Iron & Steel, 114 (1926)

5) Junghluth : Stahl u Eisen, 45 (1925), 1919

# シエルモールディング法の研究（第 1 報）

## —シエルの性質—

佐々木 寛  
大宮義則  
折本正則

### I 緒 言

職務ドイツより米国更に我国に紹介された精密織物法の一つ、シエルモールディング法は最近に至つて漸く方々で研究乃至は試作が活発化し今や国産の全自动シエルモールディングマシンも試作される段階に至つた。しかし今から此のシエルモールディング法全般にわたつての作業標準の様なものはまだ確立せざる迄には至つて居らず技術的に尚幾多の問題を残している。シエル型織物の作業工程の中、先決問題は満足すべきシエルを成型することであつて、これは使用した砂及び合成樹脂の種類、配合量及び公知のシエル成型法即ち焼付、焼縮操作に於ける温度、時間等に依つて左右されるから、これらの相互係縁を予め熟知し出来る限り良好なシエル成型の条件を定めて置かねばならない。先年來、当試験場に於てもシエルモールディング法に関する基礎実験を行つているので、既に発表せられているこの種の論文と一部重複する現れはあるが、一應初稿としてシエルの性質並びにその成型条件に就いての実験の一部を報告する。

### II 使用 材 料

1. 砂——土岐津コニカル珪砂 7 号を主として同 5 号 6 号を用いた。各々の粒度分布の概略値を第 1 表に示す。

第 1 表

メッシュ	20	28	35	48	65	100	150	200	270	pan
7 号	—	—	—	—	1	18	54	16	9	2
6 号	—	—	—	0.5	14	62	21	2	1	—
5 号	—	3	18	18	40.5	19	1	—	—	—

2. 組合剤——結合剤として使用した合成樹脂はアイボリーン社製の熱硬化性石炭酸系樹脂である。  
 3. 離型剤——東芝製シリコーンオイル T.S. 992 及び T.S. 979A

### III 實驗 方 針

成型されたシエルが織物として使用される爲にはそれに充分な強さと通気性を具備しなければならない。そしてこれらはシエルの厚さ、樹脂配合量、焼縮操作、砂の粒形及び粒の大きさ等に左右され又此の中シエルの厚さは樹脂量、焼付操作によつて決まる。そこで次の様な順序で実験を進めた。

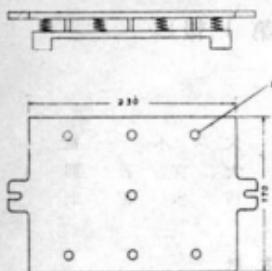
- A. シエルの厚さ
  - (1) 樹脂量の変化に対するシエルの厚さ
  - (2) 焼付温度の変化に対するシエルの厚さ
  - (3) ハイブリッド時間
- B. シエルの強さ
  - (1) 樹脂量の変化に対するシエルの強さ
  - (2) 焼縮温度の変化に対するシエルの強さ
  - (3) ハイブリッド時間
- C. シエルの通気度
  - (1) 樹脂量の変化に対するシエルの通気度
  - (2) 焼縮温度の変化に対するシエルの通気度
  - (3) ハイブリッド時間
- D. 粒径に対するシエルの強さ、通気度

### III 實驗 結 果

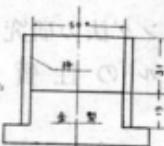
A. シエルの厚さ——シエルの厚さは加熱された金型の温度によつて変るが少く此の温度は樹脂の軟化点以上で金型面に近い、砂粒間を充分流動する程度の温度でなければならない。第 1 図 (A), (B) に示す角型及び円型の二種の金型を電気炉で 200°C ~ 320°C の範囲で加熱し夫々の温度の下で樹脂配合量及び焼付時間を変化させて作つた被覆に 320°C, 1 分間の焼縮を行い、その厚さの変化を測定した。

金型 (A) に対しては通常のダンプボックスを使用した。使用砂は土岐津 7 号珪砂で測定方法は角型試片では 8 ヶ所、円型試片では 5 ヶ所をノギスで測定し夫等の平

第1図(A)

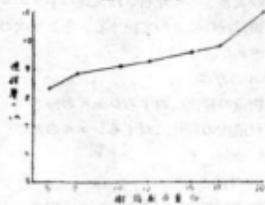


第1図(B)

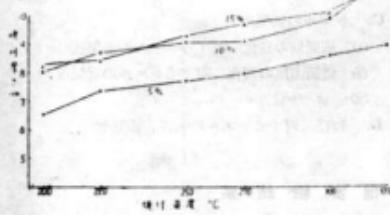


均値を以てシェルの厚さとした。此れ等の結果を第2、3、4図に示す。

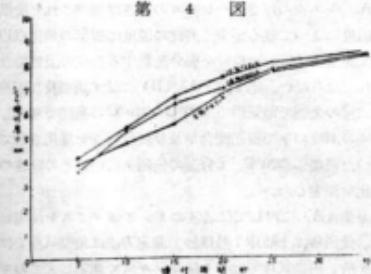
第2図



第3図



第4図

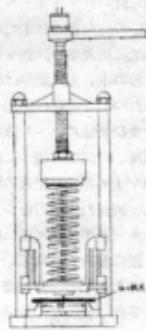


B. シェルの強さ及び通気度——シェルの強さ、通気度の測定にあたつて暫定的に次の様な方法に依つた。強さは抗折力を以て表すこと、し第5図の様に繊物砂用擦圧力試験機にエフジを取付け 70mm×40mm に作つた試験片を中央より切断しその時の荷重を測定した。通気度は第1図(B)或は第8図の金型で作つた 50φmm の円形試片を繊物砂用通気度試験機の乾燥型測定器具を利用して測定することとした。この場合一般の通気度標準試験片寸法 50φ×50とはその高さが異り、しかも通気度なる値は試片の高さに反比例するものとして定義されているに拘らず實際にはそうはないから正規寸法の通気度とは成程度の誤差は生ずるものと思われる。

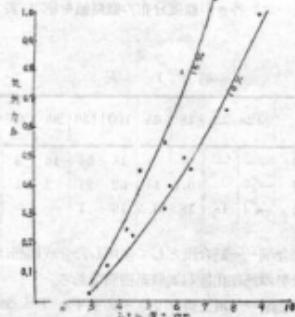
### (1) シェルの厚さがその強さ、通気度に及ぼす影響

前項に述べた厚さ測定用のシェル試片を用いて種々な厚さのシェルの持つ抗折力、通気度を測定した。抗折力試験片は第1図(A)の金型で作つたシェルを 70mm×40mm の寸法に切取つたものである。この結果を第6図、第7図に示す。抗折力はこの粒度の砂では樹脂量、厚さと共に増加している。通気度は厚さが増すに従つて低下するが、樹脂量にも関係する。

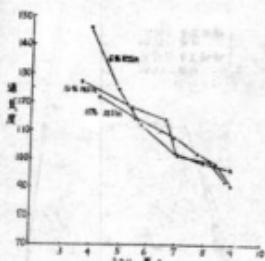
第5図



第6図

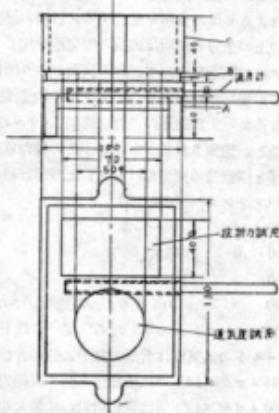


第 7 図



(2) 捻脂量の変化に対するシエルの抗折力、通気度  
シエルの抗折力、通気度を比較する際にはシエルの厚さの影響を除いて置く方がよいので次回に示す様な金型Aの上に通気度、抗折力試験片寸法の孔を開けた7mm厚の板Bを置き、枠C上より投下した造型材料を素早くCで余分を振取ると厚さ7mmの円盤及び角型の試験片が得られる。

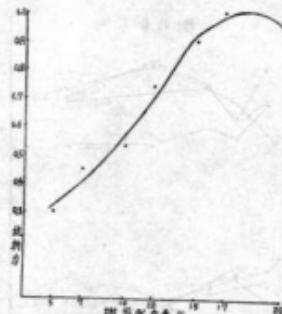
第 8 図



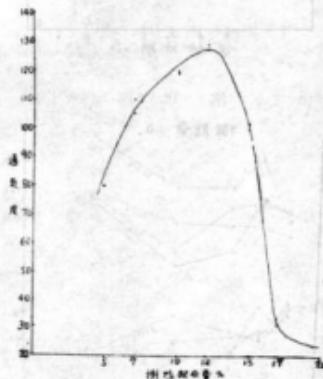
この試験片を用いて測定した結果を第9図及び第10図に示す。此の場合の捻脂温度：時間は夫々  $250^{\circ}\text{C}$ , 30秒で捻脂温度：時間は  $320^{\circ}\text{C}$ , 1分間である。砂は土岐津7号珪砂を使用した。

この間から通気度、抗折力共最高値を示す一定の捻脂配合量のあることが分る。特に通気度は捻脂量15%を越

第 9 図



第 10 図



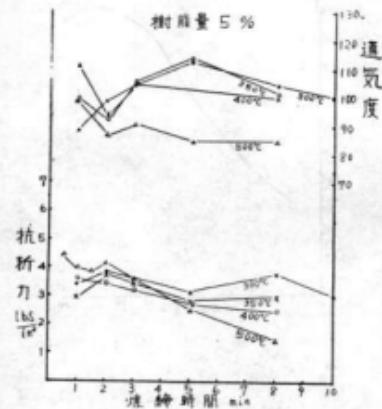
えると急激に低下する。

(3) 焼締温度及び時間に対するシエルの抗折力、通気度の変化

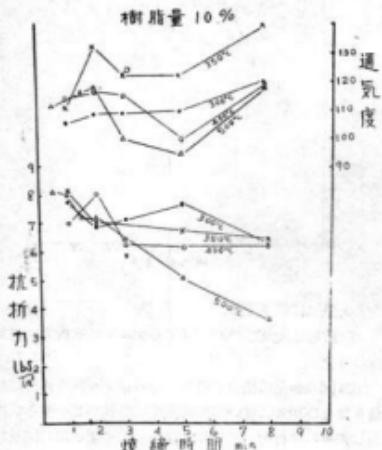
第8図の金型に依つて厚さ一定のシエル試験片を捻脂量5%及び10%に就いて焼締温度、焼締時間を変えて作製し夫々の抗折力、通気度を測定した結果、第11図及び第12図を得た。

何れも一定限度以上の焼締時間をかけると捻脂の製化に依つてその結合力即ち抗折力は低下する傾向を示している。特に  $400^{\circ}\text{C}$  以上の高温焼締の場合はその時間を長くすると急激に弱くなる。通気度も  $400^{\circ}\text{C}$  以上の焼締では一概に低下する傾向である。この場合も焼締時間の長い時その傾向が明顯に見られる。以上の結果から焼締は大体  $300\sim350^{\circ}\text{C}$ , 2~3分が適当である様に思われる。

第 11 図



第 12 図

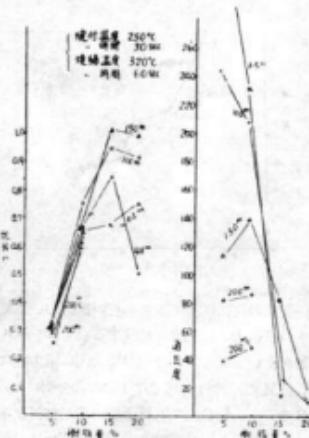


## (4) 砂の粒度とシエルの抗折力、透気度の関係

砂の粒径がシエルの強度、透気性に及ぼす影響を見るため土質津波珪砂 5, 6, 7号を夫々 48, 65, 100, 150, 200 メッシュ及び 200 メッシュ以下のものに篩分けこれらの砂を用いて前記と同様な方法で試験を行つた。その結果を第 13, 14 図に示す。

図より抗折力は樹脂量の少い範囲では粒径の大きな方がさう強く、樹脂量の多くなるに従つて粒径の小さい方

第 13 図



第 14 図

が強くなる。これは砂粒の全表面積に關係するものであつて、粒径の小さな程その表面積が大であるから一定強度を得る爲の樹脂量は多量を要する。シエルとして必要充分な樹脂量は砂粒の大きさによつて割約されるものであつて其れより多量の樹脂を配合すると砂粒の結合用として必要以上の余分の樹脂は焼結の際気泡を生じシエル裏面はフタレの状態を来たす。此の様なシエルでは例え全体としての強度が或程度あつてもシエル内部が大きな多孔質となるから実際端込の場合、體間にサクレの状態を起すことが想像される。シエルがこの様な状態となる時の粒径と樹脂量の例をあげると、土質津波珪砂の場合

48 メッシュ	; 10% 以上
65 #	; 10~15% #
100 #	; 15% #
150 #	; 20% #
200 #	; 20% でもこの状態を示さない。

次に透気度はメッシュの小となるに従つて低下するがシエルモールドの透気度は普通の砂型に較べ著しく良好である。65 メッシュ以上では樹脂量と共に直線的に低下するが 100 メッシュ以下では樹脂量の時最大透気度を示す。この現象は普通砂型に於ける粒径、水分の関係に類似している。第 13 図、14 図に於て 200 メッシュ及び 200 メッシュ以下で配合樹脂量 15%、20% のものは試料不足の爲試験を行わなかつたものである。

## V 総 括

以上シエルの性質に就いて砂の粒度と樹脂配合量との

開槽、焼付、焼締操作と抗折力、通気度との関係を概略試験した。この結果を概括すると、

1) シエルの厚さは焼付温度、時間及び合成樹脂配合量の増加に従つて厚くなる。

2) 樹脂配合量は経済的にも又シエルの性質からしても一定限度がある。この最高値を示す樹脂量は大体10%附近にあり、これ以上でも充分使用に耐える。

3) 合成樹脂配合量は砂粒の大きさに随じて変わなければならない。必要且つ充分な配合量は砂粒の小なる程多くなる。

4) シエルの焼締操作の適否は砂及び樹脂の種類、配合量によるが、本試験の土岐津7号珪砂の場合は焼締温度 300~350°C、焼締時間 2~3 分が適当であった。

シエルモールド法は現在のところ相当の経費を要するのでこれを経済的に行うには配合樹脂量を少くし能率を挙げることが必要であり、更に安価な熱硬化性樹脂、或は難燃剤等の研究も我が國の様な現況では当然考えなければならない問題である。尙ほこの鋳造法は既に歐米では精密鋳造法という限られた観念から脱して一種の大量生産

方式或は高級鋳物の歩留向上の一方式として考えられるに至つていることを附記する。

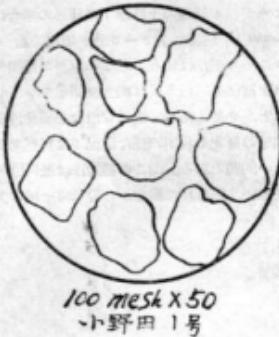
### 参考文献

- 1) "The 'C' Process," ; Foundry Trade Journal, Feb. 1948
- 2) "Shell Molding"; Foundry, Nov. 1951
- 2) "クローニング法の概要"; 金属 1952
- 4) "クローニング法の研究"; 鋳物 Vol. 24 No. 8, 1952
- 5) "Shell Molding Process"; Foundry July 1952
- 6) "The 'C' Process of Casting"; Foundry Trade Journal, Mar. 26, (1953)
- 7) "Survey of the Shell-Moulding Method of Casting Production." ; Foundry Trade Journal, Jul. 16, (1953)
- 8) "クローニング法の二、三の考察"; 鋳物 Vol. 25 No. 4, (1953)

## 鑄物砂の研究(第4報) 一小野田砂について一

大宮義則  
塙内実恵

第2図



### I 緒言

本県中小鋳物工場において工場敷の20%位が山口縣産小野田砂等を使用していると思われる。それは地盤的な条件で輸送、價格の点で都合がよいかからであるが、それにもかかわらず之等の鋳物砂の性質が明確に工場に知られていないのではないかと思う。

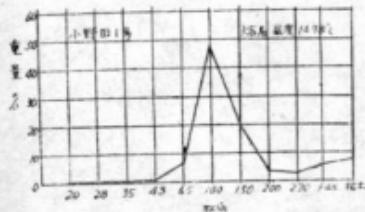
小野田砂等6種類の性質を調べた結果を述べ参考に供したい。

### II 小野田地区

#### a 小野田1号

小野田1号の粒度分布、熔着温度、粒形、化学成分及び水分の変化による抗圧力、通気度の関係を第1、2図、第1表及び第3図に示す。

第1図



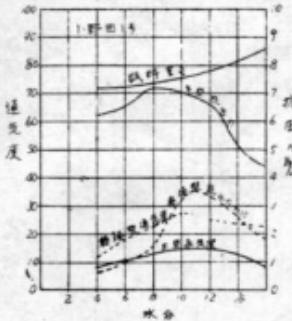
第1表  
小野田1号の化学成分熔着温度

成分%	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	芒硝
小野田1号	73.46	13.79	1.41	0	0.25	3.11	4.14

粒度の分布状態は pan が多く、粘土少く粒形は丸味を帯びた押角である。(各サイズ変化認めず) 化学成分は余り芳ばしくはないが、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が少いのが特長である。

熔着温度測定は白金リボンに電流を通じ光高温計を所定の温度に決めて絶えず観察し、光高温計のランプヒラ

第3図



メントが暗くなれば白金リボンの電流を減じ、明るくなれば電流を増しその増減の範囲を最小限にとどめる様努め 4 min 経過と同時に白金リボンの電流を停止し、テストピースと白金リボン及び砂粒間の熔着状況を調べ熔着の生ずる最低温度を求め補正したものである。

水分と通気度、抗圧力の変化の関係は第3図の如く生頭

では通気度の変動少く、水分 10~12%が max であるが、その値は 15 位で粘土分が少くても 270 mesh~pan が多いからである。生型抗圧力は水分 4%で 6 lb/in<sup>2</sup>で、8%で max となり水分の増加と共に強減する。

乾燥型の通気度は水分 10%が max, Pt がありその値は生型に比し稍々よい程度で、普通工場で使用されている他の産地の礫物砂の生型の値にも及ばない。

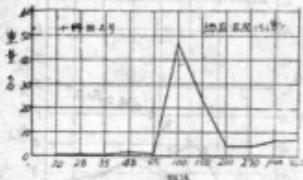
#### b. 小野田 2 号

第 4 図に示す粒度分布で 1 号に比し 65mesh が少く 150mesh が多く、粒度は 1 号と同じである。

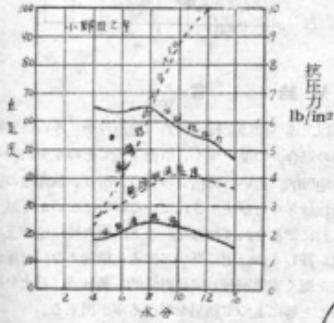
生型は水分 4%位の低水分で抗圧力が大で通気度は 1 号より全般によく max, Pt が水分 8%にあり、焼成温度の 1500°C と共に 1 号よりは良いと思える。

乾燥型に於ても 1 号より遙かに優れている。(第 5 図)

第 4 図



第 5 図



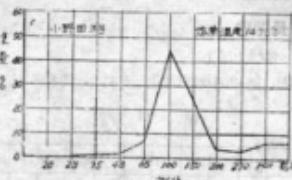
#### c. 小野田 3 号

粒度分布は殆んど 1 号に近く 35~48 mesh が多く(第 6 図)、生型乾燥型とも第 7 図に示す通り良いとは云えない。

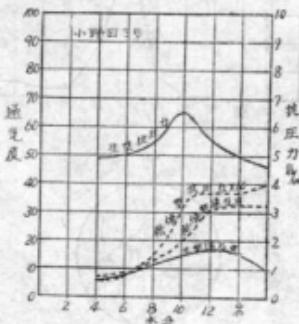
#### III 鸟部砂(宇部 2 号)

粒度分布、焼成温度、粒度は第 8, 9 図の通りで生型の場合には水分 4~6%で使い易いが、焼成温度が小野田砂より低い。

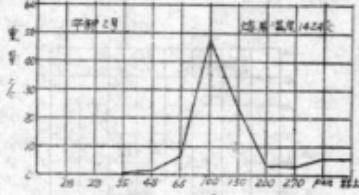
第 6 図



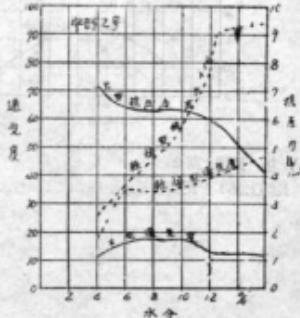
第 7 図



第 8 図



第 10 図



第 9 図



100mesh×25  
宇部 2 号

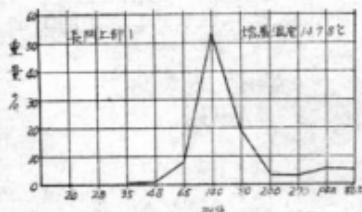
乾燥型は小野田 2 号に似た特性を有す。(第10図)

### ■ 長門砂

#### a. 長門上部 1

第11図、第12図及び13図に示す通りである。

第 11 図

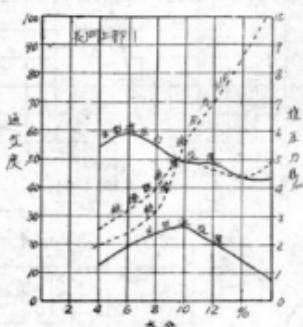


第 12 図



100mesh × 25  
長門上部

第 13 図

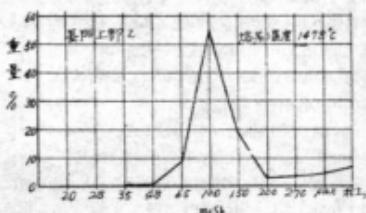


#### b. 長門上部 2

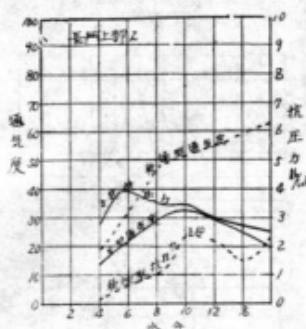
長門上部 1 と比較すると生型では通気性よく抗圧力弱

く、乾燥型では通気性が高水分でよく、抗圧力が甚しく劣る。(第14, 15図)

第 14 図



第 15 図



### V 結 言

以上述べた様な特性の他に造形性や「きらい」(特に新砂の場合)の要い少く、價格に於てその主を占むる運賃が地圖的に近いため格安の利点があり、他産地の優秀な築物砂とならび使用されているのではないかと思う。

茲に留意せねばならないことは耐火性に稍々乏しく老化が甚しく、使用に當つては老化微粉となつた部分の除去を深く考慮実行して、計画的に新砂或は粘土を補給すること等によつて効果を挙げる事が出来る。

# 鑄物砂の研究(第5報)

## — 鑄肌に對する砂及び塗型剤の綜合効果について —

大宮義則  
佐々木寛

### I 緒 言

塗型剤が鋳肌の改善を目標としている以上これが肌放れ、焼付き、鋳肌荒さ等に大きな影響をもつことはいうまでもないが、一方塗型剤の不良或は塗型法の損失によつて、タキラヒタの現象や塗型材の溶融中の「捲込み」等の欠陥に遭遇することもある。しかし多くの工場に於て塗型は現場委せで單に旧來の習慣のみに頼つてゐる現状であるから果して適確な塗型を行つてゐるかどうか甚だ疑問である。この点について当試験場の関係する某工場で造型工程改善の一環として種々な砂に対して最も

適切な塗型剤及び塗型法について調査した結果を報告する。

### II 実験方針及び実験方法

塗型の鋳肌に及ぼす効果は塗型剤 자체のみならず使用した砂の影響もあると予想されるので第1、2表に示す様な種々の山砂及び配合砂で鋳型を作つた。この場合型込の影響を極力除くためモルデイングマシンに依つて鋳型硬度を一定にする様に努めた。鋳込試験片の寸法は第1図に示す通りで下面に夫々黒鉛粉を振りかけたもの、人造硅砂粉末を振りかけたもの、オージン油20%水溶液を

第1表 山砂実験諸元表

No.	砂の種類	砂テストピース			試料 No.	鋳込温度 °C			備考		
		水分	重さ	通気抗圧力		硬度	鋳型硬度	液			
	%	g	度	lb/in <sup>2</sup>		上級黒鉛粉	砂粉	オージン油20%			
1	野間砂(古)	8	152	40	2.7	60~70	50~60	1の1 1455	1の2 1455	1の3 1440	1の4 1455
2	(1) 除鐵粉	7.6	148	58	2.8	9	9	1の7 1445	1の8 1440	1の9 1445	1の10 1492
3	① 肌砂	8	148	46	2.5	9	9	1の11 1455	1の12 1448	1の13 1455	1の14 1492
4	黄2号(新)	8	143	49	3.3	9	9	1の15 1472	1の16 1448	1の17 1382	1の18 1382
5	② 80% ③ 20%	5.4	152	53	4.6	69	9	1の23 —	1の24 —	1の25 —	1の26 1440
6	9	5.4	152	53	4.2	69	9	2の45 —	2の46 —	2の47 —	2の48 1360
7	9 60% 40%	—	—	—	—	9	1の27 —	1の28 —	1の29 —	1の30 1440	
8	9	7.0	152	51	5.2	78	9	2の49 —	2の50 —	2の51 —	2の52 —
9	9 20% 80%	7.0	152	31	10.0	84	9	2の53 1390	2の54 1390	2の55 1350	2の56 1350
10	④ 90% ペントナイト10%	6.0	148	73	11.4	81	9	2の33 1465	2の34 1478	2の35 1478	2の36 1465
11	⑤ 90% 粘土粉10%	6.0	150	36	6.7	86	9	2の37 1431	2の38 1465	2の39 —	2の40 —
12	松江砂(古)	8.0	—	—	—	—	9	1の19 1455	1の20 1445	1の21 1445	1の22 1445
13	⑥ 除鐵粉	8.0	—	—	—	—	9	1の43 —	1の44 —	1の45 —	1の46 1420

軽くスプレイしたもの及び全然塗型をほどこさないものについて比較した。

夫々の山砂、配合砂の水分は、水分と通気度、抗圧力の特性を求める実際使用に当り造型性、並びに水分の多いための結晶不良等を検討し適量混加混練した。標準試験片により数値を求め、更に造型後の塗型硬度等を調べたものを諸元表に記入した。No. 22~33は広島縣御美島産の人造硅砂を使い、黒鉛、石炭粉、ペントナイト、オーリンは一般市販品を用いた。

注湯温度の影響は試験の主要な成因となるが、一定温度に保ち得なかつたが「この程度の温度差」では余り変化が結果に極端に表れないと思われた。

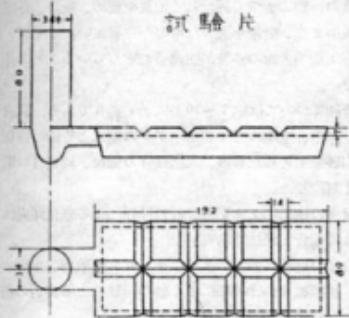
鍛込後24時間経過して取出し鍛込試験片下面の肌放れの面積を求め數値に表示した。更に24時間後攝口をハンドマーで折りその時の状態を同様に表示した。焼付きについては矯砂の種類、配合、粘結剤等によつて変化し又混加水分の多少によつても異なる。ワイヤブラシで一定回数試験片筋膜表面を擦つた後、嵌入がその多少を肉眼的

第2表 配合砂実験諸元表

No.	砂の種類	砂テストピース					試料 No.	鍛込温度 °C			備考
		水分 %	重さ g	通気度	抗圧力 lb/in <sup>2</sup>	硬度		なし	土状黒鉛砂 粉	粉 オージン20% 液 噴霧	
14	(a)	6.0	145	51.0	10.5	—	75~90	1の31	1の32	1の33	1の34 1455
15	(b)	4.0	141	73.0	7.8	85	—	3の16 1305	3の17 1305	—	3の18 1340
16	(c)	6.0	152	40.0	6.6	—	—	1の35	1の36	1の37	1の38
17	(d)	4.6	(132) 145	(132) 76.0	(6.4) 12.8	—	—	1の39	1の40	1の41	1の42
18	(e)	6.0	137	14.4	8.2	80	—	2の51 1431	2の52 1431	2の53 1431	2の54 1410
19	(f)	6.0	147	80.0	9.2	80	—	2の1 1440	2の2 1440	2の3 1420	2の4 1430
20	(g)	8.0	154	36.0	9.8	81	—	2の41	2の42	2の43	2の44
21	(h)	4.0	138	101	4.5	77	—	3の19 1382	3の20 1420	—	3の21 1420
22	(i)	5.0	132	26.7	7.0	80	—	3の1 1356	3の2 1350	—	3の3 1382
23	(j)	4.0	130	29.6	6.4	80	—	3の4 1382	3の5 1382	—	3の6 1431
24	(k)	4.0	128	33.5	6.6	83	—	3の7 1320	3の8 1320	—	3の9 1340
25	(l)	4.0	130	38.4	6.5	81	—	3の10 1382	3の11 1382	—	3の12 1431
26	(m)	3.0	134	19.2	3.6	68	—	3の13 1431	3の14 1440	—	3の15 1440
27	(n)	3.0	138	18.7	3.3	63	—	3の22 1382	3の23 1382	—	3の24 1440
28	(o)	3.0	138	15.5	2.5	57	—	3の25 1410	3の26 1440	—	3の27 1440
29	(p)	2.0	128	26.4	3.4	70	—	3の31 1440	3の32 —	—	3の33 —
30	(q)	5.0	135	187	8.8	85	—	3の28 1440	3の29 1440	—	3の30 1420
31	(r)	4.5	137	159	9.8	84	—	3の34 —	3の35 1431	—	3の36 1390
32	(s)	4.0	137	268	9.9	84	—	3の37 1390	3の38 1453	—	3の39 1420
33	(t)	5.0	136	238	9.2	85	—	3の40 1420	3の41 1390	—	3の42 1390

第 1 図

試験片



観察により採点し平均を求めた。蹄肌については蹄肌試験器で蹄肌荒さを測定したが、実際問題としては内観的な蹄肌の良さと蹄肌荒さの値とは相反する場合が多いので専ら内眼による判定を行つた。この様な方法をとつたのは或程度の個人差があるのでや、信頼性を欠くうちみはあるが上記の理由によつてこの方が実際問題に近いと考へたからである。

### Ⅲ 実験結果

山砂の肌放れの状態、焼付き、蹄肌の程度を第3～6表に示す。肌放れは土状黒鉛を振りかけたものがよく、

第 3 表

山砂の肌放れの状態 砂場から取り出したとき

No.	なし	重量			計	備考
		土状黒鉛	砂 粉	オージン 20% 振りかけ液 噴霧		
1	40	95	95	10	240	④
2	90	75	65	10	240	④
3	80	75	70	10	235	⑥
4	100	95	100	95	390	①
5	100	90	95	10	295	③
6	0	95	85	0	180	⑦
7	10	80	75	10	175	③
8	0	100	0	0	100	③
9	100	100	0	0	200	④
10	0	95	0	0	95	③
11	0	0	0	0	0	⑩
12	100	95	90	80	365	③
13	100	100	95	95	390	③
計	720	1095	770	320		
(⑥)	(①)	(③)	(④)			

0 (肌剥離せず) → 100 (全部剥離)

次に硅砂粉振りかけ、生地のまゝ、オージンを噴霧したものは肌放れが非常に悪い。又砂の種類によつて大差があるが同種の砂では盤粉を除いたものがよい結果を得た。

焼付きの多いものは肌放れが悪く普通同じに考えられる通りこの順位も第3、4表と余り変化がない。

蹄肌については、オージン液噴霧ものが最悪で次いで

第 4 表  
山砂の肌放れの状態 湯口を折つたとき

No.	なし	重量			計	備考
		土状黒鉛	砂 粉	オージン 20% 振りかけ液 噴霧		
1	80	95	95	15	285	③
2	100	95	80	10	285	③
3	100	100	95	10	305	④
4	100	100	100	100	400	⑤
5	100	95	100	10	305	④
6	0	100	100	0	200	⑦
7	30	100	90	15	235	⑥
8	20	100	0	0	120	⑥
9	100	100	0	0	200	⑦
10	0	100	0	0	100	③
11	0	20	10	0	30	⑩
12	100	95	90	80	365	③
13	100	100	95	100	395	③
計	830	1200	855	340		
(⑦)	(①)	(③)	(④)			

0 (肌剥離せず) → 100 (全部剥離)

第 5 表 山砂の焼付き

No.	なし	重量			計	備考
		土状黒鉛	砂 粉	オージン 20% 振りかけ液 噴霧		
1	40	80	80	20	220	⑦
2	90	90	50	20	250	③
3	80	80	70	20	250	④
4	100	100	100	90	390	③
5	100	95	95	40	330	④
6	0	100	100	10	210	③
7	90	90	70	30	280	⑥
8	5	100	30	0	135	⑪
9	100	100	80	0	280	③
10	0	100	90	0	190	③
11	10	90	70	0	170	②
12	100	100	100	95	395	③
13	100	100	100	100	400	④
計	815	1225	1035	425		
(②)	(①)	(③)	(④)			

0 (足掛けで全部焼付き) → 100 (焼付きなし)

第6表 山砂の筋肌の程度

No.	重 型				計	備 考
	な し	土状黒鉛砂 砂 粉	オージン 20% 振りかけ 振りかけ 液 喷 霧			
1	50	40	40	50	180	②
2	75	50	60	80	265	⑦
3	40	50	50	90	230	③
4	100	90	90	100	380	③
5	100	95	90	100	385	③
6	60	70	75	65	270	⑥
7	100	95	90	95	380	③
8	65	70	65	65	265	④
9	70	75	75	80	300	④
10	65	60	60	50	235	⑤
11	70	65	60	80	275	⑥
12	100	90	90	95	375	③
13	100	95	90	100	385	③
計	995	945	935	1050	3925	
③	③	④	④	④		

0(肌汚い) → 100(肌美濃)

第7表  
配合砂の肌放れの状態 砂場から取り出したとき

No.	重 型				計	備 考
	な し	土状黒鉛砂 砂 粉	オージン 20% 振りかけ 振りかけ 液 喷 霧			
14	75	80	(80)	15	170	②
15	90	70	—	95	255	①
16	10	55	(20)	30	95	③
17	40	45	(30)	65	150	③
18	30	95	(90)	0	125	④
19	0	0	0	0	0	⑩
20	0	0	0	0	0	⑩
21	5	3	—	3	11	⑨
22	0	5	—	70	75	⑦
23	80	0	—	0	80	⑥
24	5	40	—	0	45	⑥
25	0	0	—	0	0	⑩
26	0	10	—	0	10	⑩
27	0	3	—	0	3	⑩
28	0	0	—	0	0	⑩
29	0	0	—	0	0	⑩
30	5	0	—	0	5	⑩
31	0	0	—	0	0	⑩
32	0	0	—	0	0	⑩
33	0	0	—	0	0	⑩
計	340	406	—	278	—	
③	①	—	—	③		

生地のまゝ、土状黒鉛振りかけ、紺砂粉振りかけの順によく砂の種類によつて甚だしく差異を認め、松江、野間砂は肌がよく、微粉を去つたものが一層よい。オージン液噴霧は繊維表面の砂粒が注湯時安定していることに外ならない。

配合砂については第7～10表に示す通りである。肌放れは、黒鉛、生地のまゝ、オージンの順によく砂の種類では山砂を主としたもの、人造硅砂の細粒、同荒目の順によく剥脱した。

焼付きの強度による影響、砂の種類による変化傾向は肌放れの場合と同様である。

配合砂の筋肌は非常によく、オージン液噴霧、生地のまゝ、黒鉛振りかけの順によく砂の種類による良否の差が余りないのが特長である。

強いて云えば人造硅砂細目、同荒目、山砂を主としたものの順序によいと云える。

第8表  
配合砂の肌放れの状態 湯口を折ったとき

No.	重 型				計	備 考
	な し	土状黒鉛砂 砂 粉	オージン 20% 振りかけ 振りかけ 液 喷 霧			
14	75	90	(100)	30	195	①
15	95	80	—	97	272	①
16	15	70	(60)	40	125	④
17	80	90	(90)	90	260	③
18	50	100	(95)	0	150	④
19	0	0	(0)	0	0	⑩
20	0	30	(30)	0	30	③
21	5	5	—	5	15	⑦
22	0	5	—	80	85	④
23	85	0	—	0	85	④
24	5	40	—	0	45	⑦
25	0	0	—	0	0	⑩
26	0	10	—	0	10	⑦
27	0	5	—	0	5	⑩
28	0	0	—	0	0	⑩
29	0	0	—	0	0	⑩
30	5	0	—	0	5	⑩
31	0	0	—	0	0	⑩
32	0	0	—	0	0	⑩
33	0	0	—	0	0	⑩
計	415	525	—	342	—	③
③	①	—	—	③		

第9表 配合砂の焼付き

No.	なし	重型		計	備考
		土状黒鉛	砂粉		
14	70	80	(90)	50	200 ⑥
15	100	90	—	100	220 ①
16	20	90	(60)	70	180 ⑥
17	80	90	(70)	95	265 ②
18	75	100	(100)	30	205 ⑥
19	0	30	(95)	0	30 ⑩
20	5	45	(70)	5	55 ⑩
21	60	60	—	60	180 ⑥
22	80	60	—	90	230 ⑤
23	90	50	—	50	190 ⑦
24	80	80	—	70	230 ⑥
25	50	50	—	60	160 ⑨
26	70	60	—	70	200 ⑥
27	70	70	—	70	210 ④
28	60	60	—	60	180 ⑧
29	60	60	—	60	180 ⑧
30	40	40	—	40	120 ⑩
31	30	30	—	30	90 ⑩
32	30	30	—	30	90 ⑩
33	30	30	—	30	90 ⑩
計	1100	1205	—	1070	
	③	①	—	⑧	

## 四 結 言

本実験の結果から次の事が云える。

## 山砂の場合

振りかけ黒鉛をすれば肌放れがよくなり焼付きが防止出来るが肌弱くなる。

疎砂粉振りかけは肌放れに砂によつては黒鉛と同じ効果がある場合もあるが無い場合が多く焼付に対しても黒鉛に近く防止剤である。生地のまゝの場合は砂の種類によつて差が大き甚だしい。耐火性に富む砂を用いた場合は肉厚のものでなければ撒布しない方が焼肌がよい。

オージン 20% 水溶液を噴霧した場合の肌放れは非常に悪く、一見焼付きが多いが(疎砂ではない)疎型の表面及び隅角部の砂粒の移行を防止し、焼肌は滑面でないが難地となり美面である。

第10表 配合砂の焼肌の程度

No.	なし	重型		計	備考
		土状黒鉛	砂粉		
14	95	90	(70)	95	280 ④
15	100	100	—	90	290 ④
16	50	80	(60)	100	230 ⑪
17	50	50	(50)	100	200 ⑬
18	75	70	(90)	90	235 ⑫
19	25	80	(90)	80	185 ⑭
20	80	70	(75)	75	225 ⑯
21	100	90	—	90	280 ④
22	100	70	—	80	250 ⑧
23	80	90	—	100	270 ⑥
24	100	100	—	100	300 ⑮
25	100	100	—	100	300 ⑮
26	100	70	—	100	270 ④
27	100	100	—	100	300 ⑪
28	100	100	—	100	300 ⑮
29	100	95	—	100	295 ⑬
30	25	90	—	90	275 ⑯
31	90	90	—	80	260 ⑦
32	90	90	—	80	260 ⑦
33	80	80	—	80	240 ⑨
計	1710	1705	—	1830	
	③	③	—	①	

## 配合砂の場合

肌放れは山砂のときの傾向と同様であるが疎砂粉の効果はそれ程差がない。即ち黒鉛撒布の効果がない。焼付にも左程効果がなく、焼肌に対してはオージン噴霧の効果が大でこの必要を感じる。

黒鉛の使用は山砂の場合、築肌自体は良好でなくとも焼砂粉の肌放れは良くなるので一時的効果をねらつて盛に使用されているが、薄片となつて放れる焼砂粉が漸次混入蓄積してくるとこれによつて又肌放れ及び焼肌が悪化するという悪循環を操縦することになるので此の矛盾に就いては更に検討を要する。

## 万年筆用ペン先について

国岡孝之

### I 緒 言

万年筆用ペン先は、戦前は殆んど金ペンであつたが、戰後は大部分白ペンと言われる不銹鋼(18-8)製である。

先付金属(先端に付ける硬い部分)は種々研究され、金ペン、高級なる白ペンを除いてはイリジウムを使用しない程度に進歩した。

万年筆は僅かではあるが輸出され、一昨年日本工業規格(JIS Z6602-1952)に輸出万年筆およびその部分品の等級標準が規定された。

昨年更に之を改正せられ、JIS Z6602-1953で輸出品に限らず万年筆およびその部品全般について規定せられた。

一般需要者の万年筆選択の基準は、

1. インクの出の良い事。
  2. ペンの滑りの良い事。
  3. 摩耗(減り)の少い事。
  4. 耐蝕性のある事。
  5. デザインの新しい事(インクの補充容易なる事)。
- 等で、実用的にはペン先の良いという事が第一である。広島県特に呉附近の工場では、セラー-KKを除き殆んどがペン先のみを製造し、万年筆としての完成品は出していない。

本報告ではペン先のみを取り上げ、輸出規格の紹介を中心小試験の結果を述べた。

### II 万年筆用ペン先の製造工程

各製作所により多少の相違はあるが、製造工程で行われている工程は大体次の通りである。

1. 切断 材料不銹鋼を13×7の小片に切断する。
2. ロール 5~8回、0.2%迄圧延す。先端は常に0.5%の厚さに保つ。
3. 検査 厚さの測定、許容誤差±3/100%。(削り、伸びの防止)
4. 打抜 ペンの型に打抜く。
5. ハート抜。
6. マーク打。
7. 曲げ 亞の起らぬ桂曲げて後、更に4~5回空曲げる。
8. 先付 対摩耗性金属(玉)を電着する。
9. 荒取り 酸化膜などを除去する。
10. 荒磨き エメリーパーフにてバフ研磨。

11. 先割り 径約時、厚さ0.3%程度の試力にカーボランダムの粉(植物油にて溶く)をつけ先端を割る。
12. 仕上げ ダラインダーにて先端を8角に研磨し、剝り、開きの調整をなす。
13. 玉磨き 排材へ青錆をつけたものを使用し、先端を丸く研磨す。
14. 仕上磨き バフ磨き(青錆)。
15. 検査、箱詰、包装

### III 万年筆規格

JIS Z6602(1953)の中ペン先に關係ある点を抜萃すると、

#### 1. 摘要

この規格は万年筆およびその部分品(以下万年筆といふ)について規定する。

#### 2. 等級

万年筆の等級は高級、上級および中級の3種に分け、3. 構造及び性能、4. 質量の規定に適合するものをそれぞれ高級品、上級品および中級品とする。

ただし中級品は輸出の場合のみ適用する。

#### 4. 質量(ペン先)

**高級品**

1. 14金以上で尖部に耐摩耗性を有する優秀な合金を熔着したものであつて、キリ目の左右が不均等でなく、かつ先端は仕上研磨が優秀であること。

2. 浸透試験(6.1による)による潤滑減量が0.1%以下であつて、潤滑による光沢の変化がないこと。

3. 摩耗記録試験(6.2による)による摩耗度は1.10以下であつて、描いた線に中斷及び断続のないこと。

4. ペン先尾部の肉厚は小型ペン(全長15%)で0.12%以上とし、全長2%を加えるごとに肉厚は0.01%を加える。

#### 上級品

1. 耐酸合金若しくは之に金メカニカルを施したもので尖端には耐摩耗性を有する優良な合金を熔着したものであつて、キリ目左右不均等でなくかつ先端は仕上研磨が良好であること。

2. 浸透試験(6.1による)による潤滑減量が0.2%以下であつて、潤滑による変化がないこと。

3. 摩耗記録試験(6.2による)摩耗度は1.20以下であつて、描いた線に中斷及び断続のないこと。

## 中級品

- 耐酸合金若しくは之に金メッキを施したもので、尖端には耐酸耐熱性を有する良好な合金を被覆したものであつて、キリ目左右不均等でなくかつ先端は仕上研ぎが普通であること。
- 浸蝕試験（6.1による）による腐蝕減量が0.3%以下であつて、腐蝕による変化が少ないとこと。
- 磨耗記録試験（6.2による）による磨耗度は、1.30以下であつて、描いた線に中断及び断続のないこと。

## 6. 試験方法

### 6.1 浸蝕試験

苛性ソーダ0.3%溶液を煮沸し、これにベン先を約3分間浸漬した後、煮沸にて洗浄して油分を除去したものを、30°Cに加熱した次の処理液に同温度に保つて一時間浸漬し、水洗乾燥後、腐蝕減量を大さくによつて測定すると同時に、腐蝕による色沢の変化の有無を検査する。

$$\text{腐蝕減量\%} = \frac{\text{試験前の重量(g)} - \text{試験後の重量(g)}}{\text{試験前の重量(g)}}$$

15°Cにおいて、蒸溜水に濃塗酸（比重1.19）5CCを加え100CCになしたものと処理液とする。

### 6.2 磨耗記録試験

試験紙（アート紙）を、平滑型圓なる台上に毎分20cmの速さで水平に等速運動を行わせ、試験紙上にその運動方向に直角かつベンの腹面が試験紙と約60°の傾斜を保つように、万年筆の軸を保持させ、インキを入れた万年筆のベンの先端の試験紙に約30gの荷重で接触させ、室温20°C～30°Cにおいて、振巾1cm周期0.4秒の往復運動をなしつつ5,000回これを継続して、初めて描いた線の太さと後の線の太さから次式によつて磨耗度を測定し、磨耗の優劣を判定する。

$$\text{後線の太さ\%} \\ \text{磨耗度} = \frac{\text{初めの線の太さ\%}}{\text{後線の太さ\%}}$$

この試験に用いるインキはブリューブラックインキで表面張力55乃至70ダイン/cm及び比粘度30°Cにおいて1,000乃至2,095のものとする。

## III 滑り、形状、寸法、その他

万年筆用ベン先も鋼ベン先と同様一見簡単に見えて微妙な点があり、僅かな相違が滑り（書心地）、彈力（筆の強弱）等に関係し、先付金属の電着も一様に行われず、規格も細部迄規定すれば測定、比較が困難となり、浸蝕試験と磨耗記録試験にとどめ他に簡単な目視検査的程度である。

### a. 滑り

滑りの良いといふ事は、ベン先の大切なる要素であ

る。

現在需要者の大部分は細書きを要求し、その結果生産者は先付金属の材質と共に形状、加工法に关心を払つてゐる。

細書きとする爲には先端を細くしなければならないが先端を細くすると滑りが悪くなり、大きさ、滑り、形状の関係が問題となる。

然しこの関係の測定はすこぶる困難で、適當なる試験機もなく、規格もこの点には觸れていない。

### b. 形状、寸法、材質

ベン先には大体0号よりも6号（小～大）迄あると言われるが直径、形状、長さ、厚さに規定はなく、各社それぞれ特長がある。

唯万年筆のベン芯（べろ）の径は、各号によりほぼ決まつていてベン先尾部の弧状は之に合する如く作られてゐる。

從つてベン身、先付金属の材質は勿論、先付金属の大きさ、先端の形状に規定はなく、太書き細書きも各社で異なる。

ベン身の材質は不鏽鋼（18～8）で、先付金属には高級なものではイリドスミン（Ir～Os）が使用されているが、普通には代用合金（Wを主体としてCr, Mo, Co, その他の元素の合金）が使用され研究している。

### c. 磨耗試験

磨耗試験に於ける磨耗重量、磨耗体積の算出は磨耗量が少く、又形狀が複雑なる爲算出が出来ず、先端の形状、大きさ、がまちまちである爲、磨耗後に於ける磨耗面の比較も出来ない。

規格にもいきおい簡単な記録試験のみとし、使用前後の線の太さにより磨耗度を決定している。

生産者としては磨耗の少い優秀合金を先付する事が第一であるが、一般に使用者の「減る」と言う言葉は磨耗量（体積、重量）のみを言うのではない。

磨耗量は勿論大切な要素ではあるが、簡単に書初めと磨耗後の線の太さを比較し、へり（磨耗）の多い少ないを決めるのは至極当然の事と言える。

線の太さも横引き線と縱引き線では夫々太さが異り磨耗度も異なる。

又線の太さのみで磨耗量を算出するとすれば、先付金属の材質、硬度、と共に形状、加工法も大きな役割りをもつ。

光沢り及びよせの状態によつても左右される。

### d. 浸蝕試験

浸蝕試験も白ベン（18～8）に於ては

#### 1. 材料の組成

イ、炭素の含有量（多いものは悪い）

- ロ、不純物の含有量（多いものは悪い）  
 ハ、粒間腐蝕防止原素（Mo, Ti, V）添加の有無  
 （有するものが良い）  
 2. 素材の冷間加工度（激しいものは悪い）  
 3. 伸しの冷間加工度（激しいものは悪い）

等の関係で浸蝕の状態も種々変化するが、腐蝕減量と色沢変化の有無により簡単に決められている。

#### e. 万年筆使用の条件

万年筆を使用する際どんな条件で使用されているか調べて見ると、大体次の如く言われている。

筆記の際ペン先にかかる荷重は墨書きで約20g、はね等で100gを越える事もあり、インクの出の良し悪しにもよるが、通常50gというものはやや墨書きの部類である。

筆記速度について言うと、大体普通の人ノートを取る速さで一分間に約4mで、100m書きと字数にして和文假名交りで、4万字以上で之に要するインクは約3ccである。

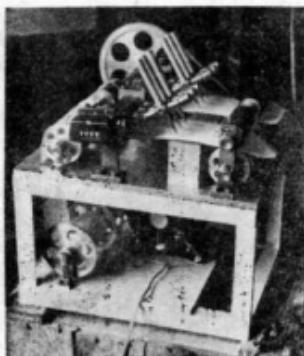
### V 供試材料と試験方法

試験規格の中浸蝕試験は素材、加工法に左右されるが同一社、同時期のものでは大差ないとし本試験では取上げなかつた。

磨耗試験は先付金属の材質、電着方法の良否が第一であるが、規格に示す試験方法では先端の形状が磨耗度に相当影響あるものと思い、形状と磨耗につき試験した。

試験機は写真一に示す当場製作のものを使用し、各種測定には大型工具顯微鏡、日本光学投影器、ミクロビックース、を使用した。

写 真 1



#### A. 供試材料

試料は市内F社の4号ペンで、ペン身は日本冶金の18

—8、先付金属（玉）の化学成分はW50%、Cr 30%、Co 15%、Ni 5%である。

先端の形状は第一図に示す如く玉の丸いもの、縦に長いもの、巾の広いものの3種に区分し、それを更に大小の二種に別けた。

試料は各組共3本宛とした。

第一図

	A	B	C
I	○	○	○
II	○	○	○

各組間の巾、長さ、の関係は形状が複雑なるため寸法の測定は出来なかつたが、写真二の平面、側面、の投影図で判る如く形状、大きさにははつきり差をつけた。

試料は縦に拡大鏡を傾けにした手作業なるため、同一種類のものは出来るだけ均一なものとするべく努力したが、多少の差はまぬかなかつた。

又電着の際地金が玉に接触する事を防ぎ、硬度等の条件を一定にする意味で、玉は必要以上に大きなものをつけ候、所要の大きさに削り出した。

#### B. 試験方法

本試験で使用した試験機は当場製作の鋼ペン先用を改造したもので、ペンと紙面との角度(60°)、先端にかかる荷重(30g)、週間速度(180m/r)、筆記距離(100m)は規格の通りに押えた。

相違点は次の通りである。

#### JIS規格試験機

1. 試験紙は右より左へ毎分20cmの等速運動をなす。
2. ペン軸は紙の運動方向に直角に保持され、前後に振巾10%，週間0.4秒の往復運動をなしつつ5,000回を往行う。(書かれた線は横書線となる)
3. インクは連続使用する。

当場製作のもの

1. 試験紙は右より左へ毎分10cmの等速運動をなす。
2. ペン軸は紙の運動方向に平行に保持され、左右に振巾20%，週間0.8秒の往復運動をなしつつ2,500回を行なう。(書かれた線は横書線となる)
3. インクは設置の都合上磨耗の前段のみに使用する。

磨耗度の算出には

$$\text{磨耗度} = \frac{\text{磨耗後の線の太さ}(\%) }{\text{磨耗前の線の太さ}(\%)}$$

の式を用いた。

本試験では横書線と横書線につき磨耗度を求めたので

あるが、横書線はペン先の往復運動を停止し、試験紙を3米/分の速度で走らせ画かせた。

## VII 試験結果と考察

この試験を実施する前、形状を3種、大きさを大、中、小の3種、計9組につき試験を行つたが、各形状による特徴および大と中、中と小の間は錯綜して判然たる差が現われず失敗に終り、大きさを大(太書)、小(細書)の2種とし計6組につき試験した。

磨耗試験には条件が多く、ばらつきが多いとされているが、特に記録試験に於ては形状、材質、硬度以外にインクのつき、洗浄、試験紙へのじみ等の条件も加わり、ばらつきが多いものである。

磨耗試験結果は第一表、その硬度は第二表の通りであつた。

次に磨耗試験の前後に於ける平面、個面( $\times 17$ )、磨耗面( $\times 50$ )投影図を写真二に示した。

ペン先の形状そのものは丸、細長、巾広に作られており先端は丸く研がれ理論的には点で接觸する筈で、書初めの線の太さは大差ないと思われるが、試験紙の構造、ペン先端の大きさ、インクのつきにより相当な差が出来る。

第一表、写真二を検討すると側面図、平面図より試料の形状ははつきり判るが、磨耗面にもその傾向は見られる。

磨耗前の線の太さは横書線、横書線、共に写真二の形状に比例して現われている。

線の太さ測定は約10倍に拡大測定したが、試験機の振動、インクのつき、にじみ等の関係で線の外側に凹凸が出来、又多少の太い、無いを生じ、測定困難なものもあつた。

又よせ、弾力(腰の強弱)の強弱で線の太さが形状に無関係に出たと思われるものもあつた。

之等が大きくなればばらつきの原因である。

A—I—2, B—I—3 の横書線の如きは、磨耗度が

第1表 磨耗試験結果 單位%

区分	横書線			横書線			
	磨耗前	磨耗後	磨耗度	磨耗前	磨耗後	磨耗度	
A—I	1	0.39	0.40	1.03	0.29	0.32	1.10
	2	0.35	0.39	1.12	0.27	0.30	1.10
	3	0.43	0.44	1.02	0.34	0.37	1.09
	平均			1.06			1.10
A—I	1	0.33	0.36	1.09	0.25	0.30	1.20
	2	0.37	0.36	0.92	0.27	0.31	1.15
	3	0.31	0.33	1.07	0.21	0.25	1.19
	平均			1.06	No.2を除けば		1.18
B—I	1	0.33	0.36	1.09	0.33	0.35	1.06
	2	0.36	0.37	1.03	0.36	0.39	1.08
	3	0.35	0.38	1.09	0.32	0.33	1.03
	平均			1.07			1.06
B—I	1	0.30	0.32	1.07	0.31	0.33	1.06
	2	0.28	0.30	1.07	0.31	0.34	1.10
	3	0.30	0.30	1.00	0.30	0.33	1.10
	平均	No.3を除けば		1.07			1.09
C—I	1	0.41	0.51	1.24	0.26	0.30	1.15
	2	0.43	0.45	1.05	0.22	0.24	1.09
	3	0.46	0.48	1.04	0.26	0.33	1.27
	平均			1.11	No.3を除けば		1.17
C—I	1	0.41	0.51	1.24	0.26	0.30	1.15
	2	0.43	0.45	1.05	0.22	0.24	1.09
	3	0.46	0.48	1.04	0.26	0.33	1.27
	平均	No.3を除けば		1.05	No.3を除けば		1.12
C—I	1	0.30	0.32	1.07	0.18	0.19	1.06
	2	0.31	0.32	1.03	0.19	0.23	1.23
	3	0.30	0.33	1.10	0.21	0.22	1.05
	平均			1.07	No.2を除けば		1.11

0.92, 1.00で磨耗していないと言ふ事になる。

第一表に於て素印のものを除くと、大体平均から見ても各試料について見ても、磨耗度は書初めの線の太いも

第2表 先付金磨の硬度 (Hv 500g)

試料番号 区分	1 平均			2 平均			3 平均					
	A—I	B—I	C—I	A—I	B—I	C—I	A—I	B—I	C—I			
A—I	751	804	788	781	821	793	826	813	804	773	775	784
A—I	860	852	804	839	816	779	821	805	862	875	826	854
B—I	809	838	740	796	968	784	974	909	521	419	418	454
B—I	833	795	867	832	788	742	740	757	929	891	857	892
C—I	1003	923	965	964	784	757	804	782	512	510	554	525
C—I	685	696	706	696	816	775	775	789	759	846	728	778

の程少く出ている。

筆書き線のみで磨耗度を判定するすれば、先端の巾の広いものが有利に現われると思われる。

第二表は各試料の硬度を示したものであるが、最高Hv 964より最低 Hv 453 で非常にばらつきが多くたつた。

玉の大きさをほぼ一定とし必要以上に大きな玉より所要の形状に研ぎ出したにもかかわらず、この様なばらつきの出たのは電着方法、電着技術の不良で均一に行われなかつたのか、所要の形状に偏つた爲玉の部分が少くなり拡散層が出たものと思われる。

生地（ペン身）の硬度は、Hv 200~250 であった。

C-I の試料には玉に墨があり、特に No. 1 の試料は、ひどかつた。

これは使用中玉のとぶ原因となる。

## 第 2 図

硬度と磨耗の関係を見ると、同一試料に於て筆書き線と横書き線では傾向の逆に現われているものもあり、特に關係は見られなかつた。

磨耗度と硬度の平均を図示すると、第二図の如くである。

## 第 3 図 磨耗度と硬度

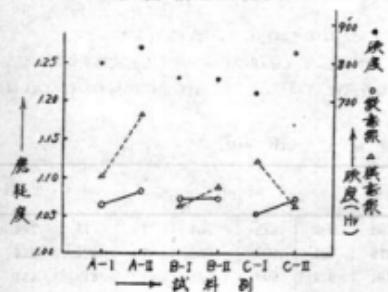
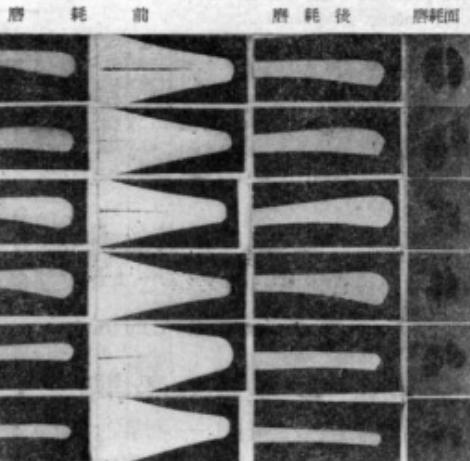


写真 2 磨耗試験前後形状



## VI 結 言

以上規格およびペン先製造に関し考えなければならぬ点、磨耗度と形状の関係につき簡単に述べた。

磨耗試験は試験機の不確、試料並に試験回数少き爲確信出来ないが、本試験結果および依頼試験の経験より次の事が言える。

1. 万年筆用ペン先では、先付金鋼の材質が優秀である事、電着方法の良い事は第一条件であるが、規格程度の記録試験では形状のいかんが磨耗度により多く影響すると思われる。

2. 筆書き線、横書き線、共に書初めの線の太い程磨耗度は少い様である。

3. 先割り、よせ、彈力（筆の強さ）、も線の太さには大きく関係し等間に附せられない。

4. 電着の良否は玉の硬度にいちじるしく影響し、磨耗の遅速、使用中玉の飛ぶ原因となり、玉の材質と共に最も研究を要する。

5. 規格に於けるペン先の磨耗度は、筆書き線のみで判定する様になつているが、横書きについても行わしるべきで磨耗度は横書き線より筆書き線の方が大きく出る。

終りに本試験実施に当り多忙にもかかわらず、沢山なる資料と技術の提供をうけた關屋・ペン先製作所の協力に対し感謝する。

## 鋼ベン先の熱処理に関する研究（第1報）

佐久間 安正  
内藤 達也  
久村 正子

### I 緒 言

鋼ベン先製造工場は、県内特産企業の一に数られ、業者の数も多く、生産量も全国生産量の20%を超える状況にありながら、県内の業者は比較的小中企業に属するものが多い。爲、その設備も機械部門は別として、熱処理関係に至つては、一層電気炉は使用しているが、割合原始的な方法に頼つてゐる状況である。

### II 热処理の現状

#### 1. 素材

素材は日本金剛其の他の製造による、炭素工具鋼4種(0.90~1.00%C)の溶接鋼で、光輝球状化焼鉄を施して、球状セメントタイト組織より成るものである。

#### 2. 焼入

焼入炉は普通内径150mm前後、長さ700~800mm位の燃焼円筒に電熱線を巻いた、外部加熱の電気抵抗炉で此炉の内部に径100mm、長さ300mm前後の鉄製容器の中に、ベン先を詰めたものを装入し、所定時間加熱した後容器を取出し、内部のベン先を油中に投入して焼入を完了するものである。然し上記の様に加熱容器の大きさが可なり大きい爲、容器中の場所によつて可なり加熱条件が異つて来る。即ち一連容器の外側近くに在るベン先を所定温度及時間で加熱するものとすれば、内部に在るベン先は加熱温度か時間が不足する事になり、之を焼入しても十分な硬度は得られない事になる。反対に容器中心部のベン先を標準として、作業を行えば、外側のベン先は過熱される事になり、結晶粒は粗大化して脆くなる。

此様に現行方法を踏襲する限り、当然焼入品の不均一は免れ難い事になる。

#### 3. 焼戻

焼戻は六角形のタングラーの中にベン先を入れ、之を電気炉中で回転しつゝ加熱する方法である。勿論此焼戻前の焼入品の不均一が焼戻に影響を及ぼすものであるが、此焼戻方法だけを取りあげて考えて見ても、到底均一な焼戻が望み難い事は明白である。

実際に工場における焼戻後の品物を見ても、表面の焼戻青色が、濃黄色乃至灰色と非常に変化している。つまり焼戻加熱温度並に時間に非常に不均一がある事になる。

以上記した様に、熱処理関係に於ても、焼入焼戻共に著しく不均一なもので、此点に關し改良すべき余地は非常に多い。更に無酸化焼戻と云う点に關しても、兩者の表面研磨の時間節約と云う意味をも含めて、検討の余地がある。

### III 実験結果

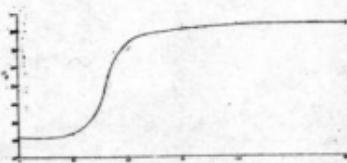
#### 1. 焼入

供試材は日本金剛素材からサジベンの形に打抜いたままのものである。

之をマツフル型垂直加熱炉中で820~830°Cの温度に色々の時間加熱し、そのまま垂直に下部の油槽（油温は常温）に落し焼入した。

硬度は先端から2.5mmの位置の横断面について、明石製作所製ミクロ硬度計（荷重500g）で3~4箇所測定し、同じ面について顯微鏡組織も観察した。結果は第1図に示す通りである。

第1 図



図に示す様に1分の加熱でも焼はに入るが、僅の加熱条件の相違によつて焼入不十分なものが、現われる可能性もあるので、加熱時間としては一概1分30秒を安定した最低限と見たい。

#### 2. 焼戻

焼入と同じ試料を、820~830°Cに2分加熱焼冷した

ものを、電気マッフル炉中で 300~400°C に夫々所定時間焼戻した。

硬度の測定は、出来るだけ尖端に近い硬度を得る爲、先から 0.2mm の位置の横断面について、2 本の試料につき、夫々 3~4箇所実施し、平均値を求めた。(焼入硬度は Hv 760 である)

従来国内数社の製品について、先から 0.2mm の位置の硬度を求めた結果は、Hv 420~530 と非常に広範囲に散らばっているが、此處では一概 490~500 を同様にする事にする。

#### A. 米国品についての測定結果

Turner & Harrison 社の製品の先端部断面について尖端から硬度を測定した結果は、第 2 図の通りである。

第 2 図

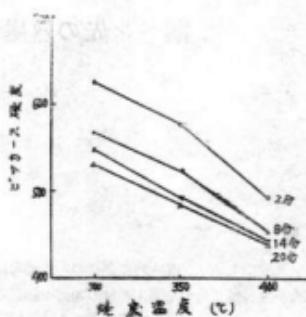


図に示す様に、3 個の試料で硬度も傾向も異なるが、共通した点は、尖端硬度が比較的高い点で、0.5mm 以下は大体 Hv 500 程度で、国内品と大差はない。

#### B. 実験結果

結果は第 3 図に示す通りである。即ち短時間の内は加熱時間の影響が大きいが、14 分以上になると、時間の影響は少く、むしろ全般に温度の影響の方が大きい。

第 3 図



此結果から、先の硬度 Hv 490~500 を得る爲の焼戻条件を求めるに、350~360°C 14~10 分の加熱が適当で此範囲内で低温長時間の焼戻をする様にした方が無難である。

### 結論

鋼ベア先の熱処理の研究の予備的試験として、焼入焼戻条件を求めた。

1. 焼入は 820~830°C 1 分 30 秒加熱油冷すれば、ピックアース硬度 700 以上のものが得られる。
2. 焼戻硬度に対する影響は、加熱時間よりも加熱温度の影響の方が著しいから、焼戻温度は厳重に管理してほしい。
3. 焼戻硬度として、Hv 490~500 を目標にすれば、焼戻条件は、350~360°C 14~10 分の加熱が適当である。

## 鋼ベン先の熱処理に関する研究

## 第 2 報

## 先端硬化處理について

内藤達也

T. NAITO

佐久間安正

Y. SAKUMA

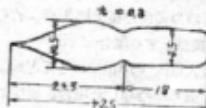
## I 緒言

鋼ベン先の先端の硬度は、普通 Hv (500g) 450~480であつて、使用に当り磨耗が非常に速かである。しかしこれ以上の硬度を持たせると「先削り」「ポンチ打ち」がむづかしいので、やむなくこの程度にとどめているのである。最近一部に先端のみを特別に硬くして、硬度を Hv 700 程度にしたものがあらわれている。筆者はその方法の探究を試み、若干の実験をおこなつた。

## II 供試材

供試材はスプーンベンのフープより打抜いたままのもので、第1図のごときものである。材質は JIS 炭素工具鋼第4種で炭素量は 0.90~1.00% である。硬度 Hv (200g) 138、球状セメントサイト組織で、表面はやや粗粒気味である。

第1図 供試材の形状及び寸法



## III 第一次試験

## A 実験方法

製品を先端硬化する場合に、普通の焼入焼戻し、「先削り」「ポンチ打ち」してから施すべきものと考えるが、本実験では便宜上、前述の供試材につき焼入焼戻し、供試材の先端のみを塗浴に浸漬加熱し、水、油、空冷し、先端硬度及び横方向の硬度分布を測定し、且つ組織の検討をおこなつた。

## B 実験結果

## 1 予備処理

焼入は塗浴に10本ずつ互いに離して浸漬し、820°C で1分30秒加熱後、水冷した。焼戻しは塗浴中で焼入と同様の方法で 360°C 15分加熱後、空冷した。

処理後の硬度は平均 Hv 470、組織は地はトルースタイトで球状セメントサイトが散在し微細である。

## 2 先端硬化処理

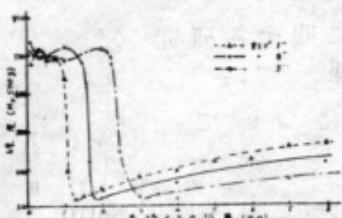
a 水冷の場合 炭素工具鋼第4種は 760~820°C 水冷または 790~850°C 油冷が標準とされているが、本実験の場合は急速加熱であるから温度を高目にとつて 820, 850, 880°C とし、加熱時間は 1, 2, 3 秒とし、水冷した。結果は第1表及び第2図に示す。第1表の先端硬度は3本(a, b, c)測定し、各々に就て3点の平均値を示した。第2図は縦方向の硬度分布である。

第1表 塗浴加熱水冷の場合の先端硬度

試験番号	加熱条件		硬度 (Hv 500g)		
	温度°C	時間秒	a	b	c
1	820	1	287	359	337
2	#	2	701	658	645
3	#	3	705	735	747
4	850	1	667	691	658
5	#	2	661	676	710
6	#	3	689	696	690
7	880	1	714	692	711
8	#	2	715	728	721
9	#	3	680	677	694

820° 2秒及び 850°, 880° 各 1 秒で焼きが入る。硬化部はマルテンサイト組織となつてゐるが、880°ではやや粗くなつてゐる。880° 3秒では、2秒に比べ硬度が低くなつてゐるが、オーステナイトの残留によるものと思われる。硬化部の長さは塗浴の浸漬深さを一定に保つこと

第2図 塗浴加熱水冷の場合の硬度分布



とがむづかしく、温度、時間との関係は明らかでない。硬化部から非硬化部までの硬度変化は急激で、図のように非硬化部の内、硬化部に近いほど硬度が低くなっているのは高溫焼戻を受けた形になつたためであり、ソルバイト組織になつていて。この軟化部から固有硬度部までの硬度変化は温度と特に時間の影響を受け、高温、長時間になるほどゆるやかになつていて。

確実性、作業の難易、能率等を考えると  $820^{\circ}$  2秒、 $850^{\circ}$  1秒直いは2秒程度が適当と思われる。

尚、作業に当つては塗浴の表面温度の保持に注意が必要である。

b. 油冷の場合  $800^{\circ}$  2秒、 $820^{\circ}$  2秒、 $850^{\circ}$  1、2秒加熱の4種につき油冷した。結果は第2表のとおりである。

第2表 塗浴加熱油冷の場合先端硬度

試料番号	加熱条件		硬度 (HV 500g)		
	温度°C	時間秒	a	b	c
1	800	2	345	318	332
2	820	2	680	715	690
3	850	1	595	304	323
4	タ	2	651	691	671

$820^{\circ}$ 、 $850^{\circ}$ で2秒ならば焼きが入り、水冷の場合と大差ない。水冷では $850^{\circ}$  1秒で焼きが入つたが、油冷では入らない。焼きが入つたものでもマルテンサイトの地にトルースタイトの小黒点が散在している。また焼きの入らないものは3-aのみトルースタイトで、他はソルバイト組織となつていて。

#### c. 空冷の場合 結果は第3表の通りである。

ベン先の先端のように薄く細いものを局部加熱した場合は冷却が非常に速く、冷却液に入れる前に既にかなり冷却しているはずである。あるいはAr'点以下になつているとも考えられる。そしてその間Ar'変態を起していかなければ当然焼きが入るわけで、即ち空冷で焼きが入るこ

第3表 塗浴加熱空冷の場合の先端硬度

試料番号	加熱条件		硬度 (HV 500g)		
	温度°C	時間秒	a	b	c
1	820	2	313	296	303
2	850	1	691	321	339
3	タ	2	340	329	340

となる。そういう考え方から空冷してみたのであるが、結果は第3表に示すように、焼きが入つたのは1本のみであった。しかしこの場合はソルトの付着で冷却がさまたげられたためで、ソルトの付着がなければ空冷で焼きが入ることは以下の実験中に立証された。

## 第二回 試験

先端硬化の際の加熱の熱源として、第一次試験では塗浴を用いたが、次に電気、ガスを用いて実験した。

### A 直接電流抵抗加熱法（以下通電法と略称）

ベン先自体に電流を通して、その抵抗による発熱を利用して加熱する方法である。

#### 1 実験方法

電気の導体（本実験では黄銅片を使用）とベン先の先端とを軽く接触させておき、これに通電するとベン先の先端は細いので、抵抗による発熱のための温度上昇が大きくなり、ほとんど瞬間に $850^{\circ}$ 程度になる。そこでスイッチを切り空冷及び水冷した。また1秒間通電もおこなつた。空冷では自然空冷と強風冷却（以下風冷と略称）をした。またベン先の先端から約1mmの点、即ち先端附近のくぼみに当る部分を接点とする方法も試みた。

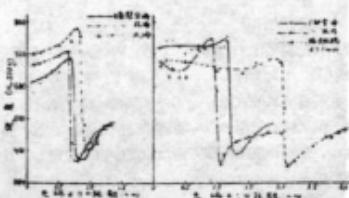
#### 2 実験結果

本法によるもの硬度分布を第3図に示す。

##### a. 先端を接点とする場合

電圧1V、最大電流25A位でほとんど瞬間に $850^{\circ}$ 程度に昇温した。直ちに冷却した場合、硬度は水冷、風冷

第3図 通電法によるものの硬度分布



空冷の順になつてゐるが、空冷でも焼きは入つており、いずれも先端は硬度低く、 $0.6 \sim 0.8 \text{ mm}$ で最高となつてゐる。硬化部から非硬化部との変化はきわめて急激で、マルテンサイト部とソルバイト部とが突然としている。1秒間通電のものでは硬化部が長くなつてゐる。

b 接点を先端から  $1 \text{ mm}$  の点にした場合

本法は、この場合に先端損傷のおそれがあるので試みたのであるが、昇温時間は長くなり、硬化部は著しく長くまた軟化部も長くなる。

通電法では、どの場合にも接点の接觸不良のため局部的に断熱した形跡があつた。

#### B ガス焰加熱法

##### 1 実験方法

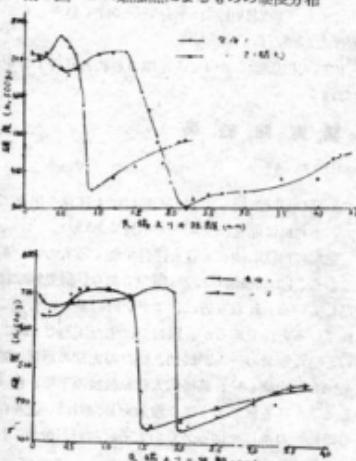
小型ガスバーナーに送風して、細く火力の強い焰でベン先の先端を加熱した。約1秒で  $850^\circ$  位になり、ただちに空冷及び水冷した。

##### 2 実験結果

本法によるものの硬度分布は第4図に示す。

空冷でも水冷と大差なく焼きが入る。硬度変化は前二法の中間に示す。肌の汚損は少ない。

第4図 ガス焰加熱によるものの硬度分布



## V 結 論

鋼ベン先の先端に高硬度・耐腐性を與え、壽命を長くする目的で、一旦焼入焼尾処理したベン先の先端を再焼入する方法を探査し、塗浴浸漬加熱、直接電流抵抗加熱、ガス焰加熱の三方法につき実験した。塗浴法では  $820^\circ$  及び  $850^\circ$  を2秒間加熱して水冷、油冷とも焼きが入つたが、1秒では水冷では  $820^\circ$  油冷では  $850^\circ$  で焼きが入らない。本法は操作上困難が多い。通電法、ガス焰法では1秒以内の加熱後空冷で焼きが入り、硬度 Hv 700 程度は得られることがわかつた。

製品について実験した結果では、塗浴法、ガス焰法では書き味が悪くなるということはなかつた。最も心配した先端が開くなどの変形は全くなかつた。三方法の内ではガス焰法が操作も容易、結果も良く、最もすぐれていふと思う。

以上述べた硬化法はベン先に限らず類似品に適用して大きな効果があると信ずる。  
(終)

## 縫針の研究(第13報) 外國製縫針について

佐久間 安正  
池田 哲郎  
久村 正子

### I 緒 言

筆者の1人は茲三年ばかり、縫針に関する研究をつづけ、県内産縫針の特徴ならびに欠点を指摘すると共に<sup>1)</sup>、縫針の品質を改良するには、根本的には素綿から変えて行き、鋼線にしなければならないと結論した<sup>2)</sup>。

斯る研究の途上に於て、二三の外国針について若干の実験は行つたが、試料が中々十分に入手出来ない爲、不本意ながら纏めた実験報告も出せなかつた。所が最近珍らしくも中央製の針および英國製の針を入手したので、之等について若干実験を行つた。

### II 供 試 材

1. 中央製ラベルは第1図の通りで、黒地に白書きであり、直径 0.83mm、長さ 46mm、25本入りで、先端はシャープになつてゐる。之を折曲げに見ると、硬、牛頭及歯の各種のものが混ざつてゐる。

第 1 図



### 2. 英国製

ラベルは図の通りで、白地に金色で書いてある。直径 1.1mm、長さ 46mm、袋開け競賽に附したもので、可なり発錆している。

先端はミシン針のよう、二段に削つてあり、折曲げ状況は均一である。

### 3. 比較試料

なお此他に比較試料として、都内A.B二社のRoyal Sharp No. 2を使用した。

直径 0.83mm、長さ 45mm のものである。

以上各試料袋の中から、任意に試料を抽出(中共9本、英國5本、広島各5本)して、実験に供した。

### Ⅲ 実験方法

供試材について、中央部横断面の硬度分布を測定した。硬度の測定には、明石製作所製ミクロ硬度計を使用した。深刺深度感度は指感をしらべるには、850°Cに1時間箱焼純後炉中冷却したものについて、顯微鏡によつて決定した(脱炭防止には十分気をつけて処理したが、脱炭はなかつた)。

専用拡大投影鏡によつて、先端の形状と孔の工合をしらべた。

### Ⅳ 実験結果

#### 1. 形 状

先端の形状に關しては、広島針は大体良くなっているが、中央針は非常に不規則で不良であつた。

先端の形状に關して最も注目を要するものは、英國針である。即ち先端二段に削つてあり、最先端は鋸角を爲している。此取り方ではミシン針に於ては普通に行われている方法であるが、縫針では未だ実施されていない。然し筆者の一人が最初、縫針の先端の形状を勘ぐるべくと指摘し<sup>1)</sup>、其後広大蔵原教授の下で、色々実験して明かにされたように、鋸角をした針は、之を使用する織物の糸を切る公算が大で、運針が惜かに行かないものである。

之に反して鋸角をした針であると、使用的際針先が糸目にかかる事があつても、針は糸目の間にすべり込み、糸を切る事もなく、運針も非常に楽である。且工場に於て、研磨、仕上、包装等の作業の際、針先を曲げたり折つたりする懸念が少いと云う特徴がある。此点今一度業界の再検討をわづらわしたいと思う。

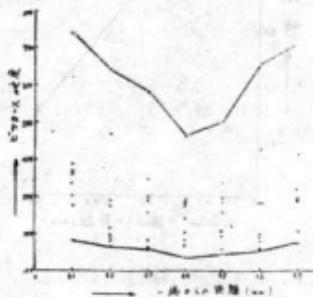
次に針孔部の形状は大体によく出来ているが、孔の形状、滑らかさ、孔の偏心と云う様な諸点を総合すると、広島針は稍劣り、中共針が最も劣つてゐるようである。

英國針も針孔に関しては、著しく立派と云ふ程ではない。

## 2. 硬度

各断面の硬度分布は、第2~第6図に示す通りである。

第2図 中共針の硬度分布



中共針は図からわかるように鉄線に滲炭したもので、広島針と略同じ製法を採用していると思われる(此事は、戰時中広島の製針工場が中國へ進出し、慈義と共に設備一切を残して、引上げたと云う歴史を考えても、うなづける所である)。

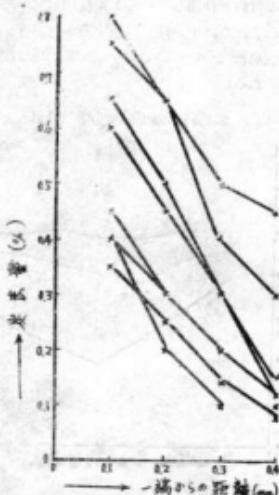
然しその品質は種々見る不均一なもので、僅か9本しらべただけでも、之を曲げて見ると、すぐ折れるものから、180度曲がるものまで種々雑多である。

この依つて来る原因を考えて見ると、先づ滲炭が非常に不均一な事である。すなわち同じ針を焼鍛したもののについて、表面からの炭素量の変化をしらべて見ると、第3図に示す様に、炭素濃度の勾配が非常に急である。

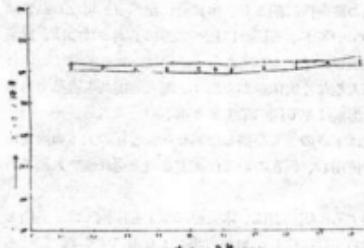
此事は恐らく滲炭温度に保持する時間が非常に短かかつたものと考える<sup>1)</sup>。又表面炭素量も非常に不均一だが、0.8%C位になつてゐるものもある点から考えて、滲炭層の中の温度分布が不均一で、滲炭層の外周から中心部へかけての温度勾配が非常に大きいものと考える。其組織が余り覚えていない点から見て、滲炭温度は余り高くないものと思う。

次に焼入は、800°C以下であるが、之は十分滲炭して高炭素になつたものに対しこそは適当であるが、滲炭不足の低炭素成分のものに対しては、余り適当とは言えず、之等組成のものにはもう少し高温にするか、又は焼入温

第3図 中共針の炭素量と滲炭深さ



第4図 英国針の断面硬度分布



度に保持する時間を長めにするのでは、第2図の様に、焼入しないものが多數出て来る危険がある。

更に本組織から見ると、焼戻は施してないか又は、極く低温ほんの申蒙程度に行つたにすぎないと想う。

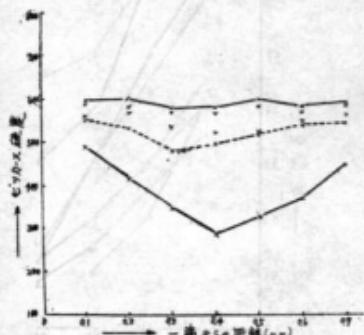
英國針の断面硬度分布は第4図の通りで、全体の硬度は均齊で、表面から内部まで大差なく、供試材の間の不均一も非常に少い。

組成は0.8%C附近、すなはち大体共析成分で、焼入後の焼戻も適正で、代表的な焼戻組織を呈している。素材は勿論鋼錠で、筆者の手から得ておいた通りであるが、唯意外に感じたのは、C量が非常に高い事である。筆者は鑄針用鋼錠としては、0.5~0.6%C位の材料で適当と考えていたが、之で見ると英國では更に高碳な共

析鋼(大体 JES の線材 9 種に該当し、本邦ではミシン針に此位の材料を使用している)を使用している事が明らかになつた。此点は十分注目に値する事と思う。

最後に広島針についての結果を示すと、第 5 図及第 6 図の通りである。

第 5 図 広島針の断面硬度分布(A社)



図の実験で示すのがこの分布硬度の上限及下限であるが、1 本だけ特に悪いものがあつた。之を除くと、図の点線の範囲内に納まり、中共針に比べると可なり品質は揃つているが、英國針に比べて遙に不均一なのは、滲炭法の限界を示すものであろう。硬度は比較的高く、内外共に大差なく大体適度であり、焼入焼戻共に適度であるが、滲炭は第 6 図に示す通り稍不均一である。

之は筆者の手で指摘した通りであり、現在の大きさの滲炭炉を使用し、現在の炉で作業する以上逸れ難い欠陥である。

要するに広島針は、本実験に示す範囲内では、英國と中共の中間に位し、勿論中共針より遙にすぐれているが、本質的に滲炭法を採用する限り、此程度のものであろう。

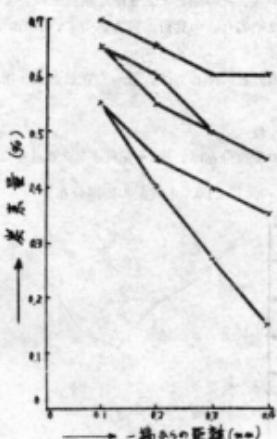
### 3. 先端硬度

筆者の一人が手でから唱えている通り、鋼針ミシン針を問わず、針類として最も硬さを要求される所は針の先端である。然るにこの先端は細い爲に、良く滲炭もし且焼入効果も大きい爲、焼入直後に於ては最も硬度が高いが、之を焼戻し、更に色々研磨工程を経ると、先端硬度は著しく低下するものである。

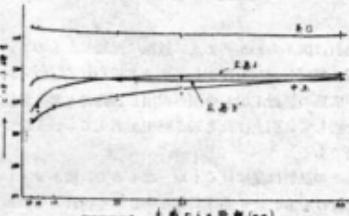
斯る見地から、本実験試料中から各 2 本抽出して、先端からの縦断面の硬度分布を測定して見た。結果は第 7 図に示す通りである。

中共針が最も硬度が低く、広島針が之に次ぐ、英國針

第 6 図 広島針 A の炭素量と滲炭深さ



第 7 図 先端硬度 (縦断面の硬度分布)



が最も硬度は高い。中共針の先端硬度が低いのは、必ずしも焼戻効果とだけは言えず、むしろ前記の様に焼入不十分な場合が多いから、最初の焼入時に既に余り先端硬化していない所が原因になっている様に思われる。

広島針 A は十分焼戻されている爲、先端の硬度低下が著しい。之を防ぐにはどうしても、先端の硬度を低下しない様な特殊焼戻法を実施するしかない。広島針 B は焼戻効果が余りなかつたが、やはり先端の硬度低下が少い。

英國針は先端で硬度が低下しないばかりでなく、むしろ幾分高目である。之は恐らく特殊な焼戻方法を採用し、且又熱処理後の研磨が非常に注意して、過熱による軟化を防ぐ様にしてあると考える。

以上の様に、最も大切な針先の硬度において、英國針と他のものとでは、硬度にして Hv 200~300 の差が

あると云う事は、之又今後十分十分検討しなければならない事である。本結果においても、前記諸結果と同様に、英國針が最高で、広島針が之に次ぎ、中共針は最も不良であった。

## V 結 言

最近入手した中共針および英國針を中心にして二、三の測定を行つた結果は次の通りである。

1. 先端の形状は、英國針は純角で、其他はシャープになつてゐる。中共針は最も不良である。

2. 針孔の位置および形状については、大差はないが、やはり中共針が劣り、英國針も此点に関しては著しく優秀ではない。

3. 英國針は、炭素量 0.8% 前後の共析鋼に近い成分のものを使用しており、広島針および中共針は何れも低炭素鋼種或は鉄線を使用し、溶凝方法を採用している。

4. 英國針は完全な焼戻組織で、極めて良好である。広島針 A の焼戻は可なり良く行われているが、中共針は溶凝、焼入共に不良で、焼戻効果も無い。各針の径が違うので彈性試験は行わなかつたが、組織から見ても、恐らく英國針が最も彈力性に富んでいよう。

5. 英國針および広島針 B は、先端硬度が殆んど低下しないか、又は多少先の方が硬くなつてゐる傾向がある。英國針は焼戻並にその後の研磨に特別の考慮を払つてゐるものと予想され、広島針 B は殆んど焼戻効果がない爲である。

6. 広島針 A および中共針は、著しく先端硬度が低下しているが、焼戻並に研磨に起因するものである。

以上の結果から、中共では大体広島と同じ方法で針をつくつてゐるものと予想され、全く同種の欠陥を現わしているが、總体的に広島に比べて、通に技術は低い様である。

英國針は最も良好で、今後の鍛針業界の進み方の一つとして、参考になるべき点が多い。

本実験に關し、試料の提供を戴いた日下場長、並びに荒谷恒夫君に御礼の言葉を申し述べる。

## 文 献

- 1) 佐久間・久村：吳工試報告、1 (1951) 57, 62
- 2) 佐久間・内藤・久村：#、2 (1952), 16
- 3) 佐久間・内藤・石田：#、特許1号 (1952)
- 4) 佐久間・石田：金屬学会誌、17 (1953)

## ミシン針の熱処理の研究(第4報)

佐久間 安正  
石田 節

(日本金剛学会誌第17巻第9号(1953)に掲載)

### I 緒 言

ミシン針のJIS規格では幹(ミシン針の溝が切つたある細い部分)の表面硬度を測定するよう規定してあり、その針の合否決定の基準の一つになつてゐるが、これは硬度測定に関する接觸面上の問題から、このように定められたものであろうと思う。何故ならばミシン針に於て使用上重要なものは先端の形状、硬度、幹の韌性、あるいは丸削れのしないような孔、溝の形状寸法および仕上精度であつて、最も硬さが要求される場所は最尖端であり、幹全体としては折損屈曲にたえる程度の彈力性があれば十分なわけである。このように考えてくると先端の硬度と云うものは針先の耐磨损性という点をも含めて、可なりの重要性をもつものであることは明らかである。現在業界に於ては先端の硬度測定が被撃的に困難だという点もあるが、比較的この点は閉鎖されている。著者等はこのような考え方のもとに、焼入後の各種の処理によつて先端の硬度がいかに変化し、又この先端の硬度を低下させないような焼戻し方法としてどんなものが適当であるか、種々実験して見たが一體の結果を得たので、ここに記して大方の批判をあおぎたい。

### II 予備実験結果

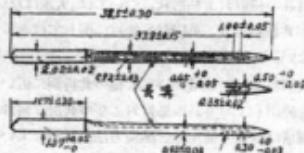
本論に入る前に読者の理解を容易にする爲に、現在のミシン針製造工程の概略を記すと次の通りである。

素線一直線機による切断→両端粗削研磨→打伸→寸切マーク→打一荒先付研磨→溝切→孔削け→曲り取り→焼入→焼戻し→仕上げ曲り取り→仕上げ先付研磨→止め研磨→潤滑→平削(実用のみ)→目磨→羽布仕上

JISで規定してある各部寸法は第1図の通りである(表14番)。

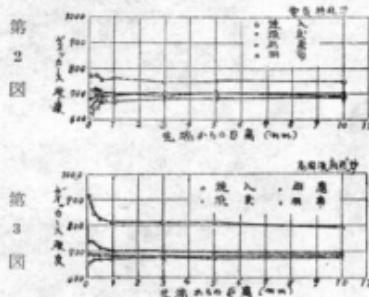
この各工程の内、焼戻後の先端硬度に影響すると予想される工程は焼戻し、先付、止め(潤滑)および羽布仕上である。最初 #14ミシン針を普通の電気抵抗炉で加熱焼入したもの、および高周波加熱炉(真空管式)で加熱焼入した2種の製品について焼入、焼戻し、砥石研磨および

第1図



羽布研削によつて硬度がいかに変化するか、ミシン針の横断面について先端から Micro Vicker's 硬度計によつて硬度を測定した。結果は第2図および第3図に示す通りで前者は電気抵抗炉加熱、後者は高周波加熱炉で加熱した場合を示す。以下測定はすべて4~5本の針について行い、その平均値を示す。

このように加熱方法によつて多少の差はあるが、共通した点はどちらの場合でも焼戻し以下の工程によつて先端硬度は低下し、特に焼戻しによる低下が大きいことが明らかになつた。



### III 試料および実験方法

試料は家庭用 #14のミシン針で、素材は住友電工製の0.8%C 鋼を球状化焼純したものである。ただしこの試料は高周波焼入用としてつくつたもので、先端が余りシ

ヤープになつてないもので、比較試料として前にシャープに仕上げたものも使用した。この2種の針の先端の巾を試大投影鏡で測定した結果は次の通りである。

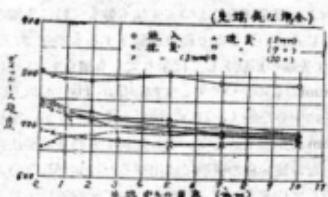
尖つたもの 0.1~0.2mm, 鋸なもの 0.4~0.6mm, この先端の形状は後に記す通り焼入、焼戻結果に大きな影響をおよぼすもので、シャープの方は少し尖らしすぎた傾向があつた。これを垂直落式試験炉で 800° に 1 分間加熱した後、常温の Super Quench 油に投入した。焼戻は S.S. Temper Oil 中で 200° 30 分加熱空冷した。ただしこの焼戻には普通に行われている試料全部を油中に浸漬する普通焼戻およびミシン針の先端から漏つて 3, 5, 7, 10mm の長さを油の外へ出して加熱する特殊焼戻を行つた。焼戻後の試料の一部は某工場で生産工程の中に入れ先付、止め、調整および剃削研磨を行つてこれも実験に供した。試料は Wood Metal の中に埋めて研磨し、軸方向に二つ割りにした状態で明石製 Micro Vicker's 硬度計によつて先端から幹にかけて硬度を測定した。

### III 実験結果

#### 1. 先端が鋸な場合

第4図は先端が鋸なものの、先端からの硬度変化を示す。

第4図



す。この図のごとく先端が尖つていないため先端 (0.1 mm) の硬度は Hv 800 位に止つている。5 mm の位置の硬度が高くなつてるのは、この場所が針孔部に相当している爲め厚く焼戻効果が大きかつたためである。幹全体の硬度には大差はない。これを普通の通り焼戻すと、2 mm 位から先にかけて急激に硬度が低下し、先端硬度は Hv 650 位に下つた。焼入前の荒先付研磨で、先が削り取られて細くなりはじめる位置が大体先端から 2 mm 位の所であるから、これを焼入するとこのあたりからいちじるしく硬化し、またこれを焼戻すと反対にこのあたりからいちじるしく軟化するようになることになつたものと思う。また焼戻したもので 5 mm の針孔の部分の硬度が低く、焼入材にくらべて硬度低下の割合が比較的大きいことは同時に、ここが薄肉のため焼戻効果が大

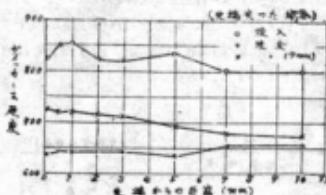
きかつたためである。

先端から 3 mm を油から出した場合、先端硬度は幹の硬度より幾分高くなつたが、これではまだ特殊焼戻の効果は十分ではない。5 mm 以上油から出して焼戻すると、どれも先端の軟化防止に非常に効果があることがわかる。もちろんこの場合針孔部は油の外に出ていることになるので、上に書いたような針孔部の軟化はいちじるしいといふような欠点はなくなる。ただし 10 mm 出して焼戻すると、幹の中央附近まで硬化したままで残り、折損の危険があるから、次の実験から特殊焼戻に関しては針先を油から出す長さを 7 mm に一定した。

#### 2. 先端が尖つた場合

第5図は先端が尖つたものの、先端からの硬度変化を示す。この図に示すとく焼入したままのものでは、1 mm より先の方がむしろ硬度が低下しているが、この実験の場合加熱時間は短くまた硬度も Hv 800 以上で脱炭とは思われず、むしろ前に述べたように余り先をシャープに

第5図



しきたため残留オーステナイトの影響によつて硬度が低下したものであろう。そのために特殊焼戻をしても先端が余り硬くなつてはいないが、それでも普通焼戻をしたものにくらべてやはり先端で Hv 100 位は弱くあらわれている。もちろん鋼質で明らかなように普通焼戻による先端硬度低下の度合は、先端が尖つたものはいちじるしい。

以上いふれの場合も J I S の永久量の試験には合格しており、幹が硬すぎて折れるような心配はない。

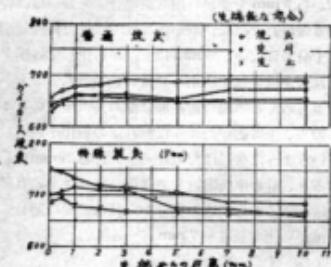
#### 3. 焼戻後の研磨工程が硬度低下に及ぼす影響

焼戻後各種の研磨工程があるが、その中には作業中かなり発熱するものもあり、当然硬度が低下するであろうと予想されるので、次にこの影響についてしらべて見た。

先ず先付および止めが硬度低下によつて影響を見るところ第6図の通りである。

2種の焼戻のどちらも先付、止めと順次に硬度は低下してゆくが、普通焼戻の場合先端だけではなく幹全体が一括りで硬度が低下している。これは研磨の方法その他の

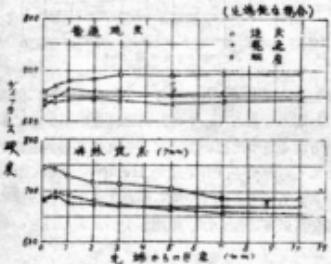
第 6 図



作上の影響が加わつて來たためと思う。反対に特殊焼戻しの場合は軸の硬度には大差ないが、7 mm から先にかけてかなり硬度が低下している。特にその影響は止めの方が多い、いちじるしいようである。一般に先付は強研削を行わない限りあまり問題はないが、先止めの場合はかなり硬度が低下するから作業に注意しなければならない。

次に先止めを行つた後、調滑でどの位硬度が低下するものかをしらべた結果は第7図に示す通りで、やはり多少硬度は低下するようである。

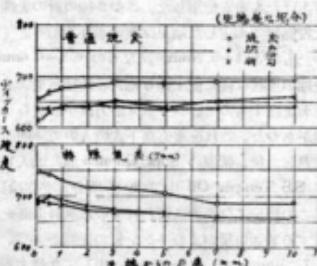
第 7 図



実際問題として調滑の影響があるのは針の表面であつて、本実験の場合、断面硬度を測定しているため余り影響はない、ように考えたが、断面の中心でこの位硬度が低下するものとすれば、表面における硬度低下はかなり大きなものであろうと予想される。すなわち研削による硬度低下に関して、この調滑の影響も決して無視することはできない。最後に先端の純なものと尖るものとにについて羽布研磨を行つたもの（ほぼ製品に近い）については第8図及び第9図のような結果を得た。

先端がシャープな場合もそうでない場合も調滑後の硬度に大差はないが、特殊焼戻しをしたものの方が先の硬度

第 8 図



第 9 図



低下の度合が少しだけ大きいようである（もちろん硬度は特殊焼戻しの方がずっと高いわけである）。

以上要するにミシン針は焼入後の調滑、先付、先止め調滑および羽布研磨によつて先端も軸も（特に先端の方が多い、いちじるしい）かなり硬度が低下するものであるから、また先端の形状としては余り太くも細くもない巾 0.3~0.4mm のものをつくり、先端硬度が Hv 800 以上になるように十分な焼入を行い、焼戻しも先端を油から出して（7 mm 位が最も適している）加熱する特殊焼戻法を探用し、なお焼戻後の研磨では出来るだけ発熱しないよう注意して作業すれば、製品において先端硬度が軸より少くとも Hv 50 以上高いものが得られ（現在の製品では反対に先の方が Hv 50 位低いものが多い）彈力性は軸で十分に受けもつことが出来、針の壽命も從前のものよりずっと長くなるであろうと予想される。なお本処理は既に一、二の工場で実施中である。

## V 結 言

ミシン針焼入後の各工程における先端硬度低下の状況および先端の硬度を低下しないような特殊焼戻法について実験した結果は次の通りである。

(1) ミシン針の先端の太さは余り太すぎると焼入効果が十分でなく、また余り細すぎるとかえつて硬度が低下する傾向があり、焼戻による硬度低下も大きくなる。したがつてこの中间の太さ、すなわち巾 0.3~0.4mm 位

が適当である。

(2) ミシン針の針孔の附近は焼入によつて異常に硬度が高くなるが、これを焼戻すと反対に硬度の低下がいちじるしい。

(3) 焼戻以後の工程でも、ミシン針（特に先端）の硬度は低下するから、これらの加工をする時は不必要に発熱させないように慎重に作業しなければならない。

(4) 先端の硬度低下にもつとも影響するものは焼戻である。ミシン針のような先端のものの焼戻は特殊の方法を採用しない限り、使用上一番大切な先端の硬度をいちじるしく低下させることになるから注意が必要である。

(5) 焼戻による先端の硬度低下を防ぐための特殊焼戻法は非常に有効である。この方法において油に浸漬せずに油から出しておく長さとしては7mm位が適当である。

(6) 本特殊焼戻処理を施したものはすべてJISの規格に基づく永久歪試験に合格し、弾力性の点でも全く心配はない。

本実験の遂行にあたつて熱心に協力された久村正子君の労を多とし、絶大な協力と援助をいただいた万国製針株式会社に深甚なる謝意を捧げる。

## 罐の熱處理の研究(第4報) 焼純の際の酸化・脱炭防止法に就て

内藤 達也  
佐久間 安正

写真第1 露出 ×45 ピクタル



写真第2 木炭被覆層全上



### I 緒言

罐の焼純の際の酸化・脱炭については筆者の一人が一部既に検討したところであるが<sup>1)</sup>、今回某社の依頼もあって、さらにその防止法について若干の実験を行つたので其の結果を述べる。

### II 供試材及実験方法

供試材は5時間双鍛の圧延材で、断面は3.6×25mmの薄い菱形、これを長さ15mmに切つたものを用いた。本試料は圧延のまゝで既にいくらか脱炭が認められた。

供試材を各種条件の下に酸化・脱炭防止薬剤とともに電気炉に装入し、比較に便利なように脱炭をはげしくさせるため、特に高温の900°C及び規格の焼純温度の780°Cで各1時間加熱した後、600°Cまで炉冷、以後空冷し、酸化・脱炭状況を調べ、主要なものに就ては顕微鏡写真撮影を行つた。

供試材の封入に用いたケースは内径21mm、長さ100mmの鉄管で、密封には耐火粘土を用いた。薬剤は水没木炭及び油布の場合を除き、すべて十分に乾燥したもの用いた。

### III 実験結果

#### A 900°C 1時間加熱の場合

1. 供試材を裸のまゝ装入した場合は写真第1に示すように酸化が甚しくやせてしまつたが、反面脱炭は比較的少なかつた。「コバ」は完全にフェライトになつてゐるが、その他の部分は表面から0.04mmまで亜共析、0.27mmまで共析成分となつておらず、脱炭深度はかなり深いが表面炭素量は比較的多く、酸化膜が剥離の脱炭を助けることを示している。供試材に木炭をかぶせてやると（加熱の際には燃えつきていた）、酸化は少なくなるが脱炭は却つて激しくなつてゐる。その状況は写真第2に示す。

2. ケースを密閉して、供試材とともに焼成ダイ粉、或いは木炭を同封した場合は、ケース容積の半量入れた

場合と、充填した場合とでは、充填した場合の方が良かつた。（写真以下省略）また木炭よりダイ粉の方が良いようである。ダイ粉充填の場合は、表面が部分的に亜共析、0.1mmまでが共析組成であるが、圧延材に比べれば幾分脱炭している。

ダイ粉或いは木炭に10%（重量比）の炭酸バリウムを加えた媒剤を用いた場合、ケース容積の半量同封の場合には炭酸バリウムなしの半量の場合よりわずか良い程度であるが、充填した場合は非常に良好で、表面まで球状セメントタイト組織となつており、脱炭はまず無いといつてよい。

3. 密閉容器に空気接続を設けても、ダイ粉、（ダイ粉+10%炭酸バリウム）各半量同封で、いずれも密閉の場合と差はなかつた。

4. 供試材を裸のまゝ装入し、側に（ダイ粉+10%炭酸バリウム）を置いた場合、酸化膜はやがてできだが、脱炭は「コバ」がわずか亜共析、他の部分は表面が部分的に亜共析、0.1mmまでが共析でかなり良好であった。（木炭+炭酸バリウム）を同様に置いた場合は、表面が亜共析となり良くなかつた。

5. 密閉して水に浸した木炭を半量同封した場合は、

膜が薄めで、表面から 0.07mm までフェライトとなつており、水分の存在が悪影響を與えることを示している。油布を同封した場合も不良であつた。

#### B. 780°C 1時間加熱の場合

1. 箱のまゝ裝入した場合、酸化膜はかなり生じているが、脱炭は少ないもようである。(一般に780°C の場合は組織がこまかく炭素量の鉄足がむづかしい)。

2. 容器にして、(ダイヤ粉+5%或は10%炭酸バリウム)を半量同封の場合、いづれも脱炭はきわめて少ない。(本炭+10%炭酸バリウム)の場合は、0.02~0.03mm の深さのフェライト層を生じており不良であつた。

3. 2と同じ条件で、空気抜きを設けた場合も密閉の場合と大差ない。

### Ⅲ 総 言

鋼鉄の焼純の際の酸化・脱炭防止剤として、最も適当なものを探究する目的で本実験をおこなつた。たゞしこの実験は現象的なものであり、また中性・還元性のガスを用いることなどは対象としなかつた。

1. 一般に圧延材が既にいくらか脱炭しており、表面は共析或は、甚だしい(かなりの)深さまで亜共析成分となつていることがある。この点本実験の目的とは異なるが、今後検討を要する点であろう。

2. 空気の供給が充分であると、酸化は甚だしいが脱炭は却つて少なくなる。

3. 供試材はケースに入れて密閉し、これに媒剤を同封する場合、媒剤の多い方、即ち空気量の少い方が良く、諸鉄ダイヤ粉或いは本炭に重量比10%の炭酸バリウムを加えた媒剤を充填した場合は、900°C でも脱炭は起らざり、酸化もきわめて少なかつた。また一般に木炭よりも諸鉄ダイヤ粉の方が媒剤として良いようである。

4. ケースに空気抜きを設けた場合も密閉の場合と差はなかつた。

5. 水分の存在は脱炭を促進させる。

6. 900°C で脱炭の激しい場合も、同一条件で 780°C で加熱した場合ははるかに少ない。

以上を総合すると諸鉄のような高炭素鋼では、高温にて完全に脱炭を防止することはなかなかむづかしく、例えば材料をケースに入れて、(ダイヤ粉+炭酸バリウム)を充填し密閉すれば大体防止できるが、この方法を現場で実施するのはなかなか厄介である。しかし牛糞等の防護法では却つて脱炭を促進するようなことになるから、もしやるならば上記のように徹底的に実施する必要がある。ただ本実験結果でもわかるように、脱炭は加熱温度が低くなるほど少くなるものであつて、脱炭防止の最も良い方法の一つとして加熱温度を許せるかぎり低く保つことが必要である。

現場では作業効率の関係上、かなり高温で焼純しているようであるが、こうすると脱炭だけでなく、過熱によつて組織を荒らし、製品の質を低下させるから、この点十分注意しなければならない。また不当に多量の材料を炉に装入することは、温度の不均一を來し、部分的に高温の箇所を生じ脱炭を促進させる原因ともなるゆえ、一回の装入量は炉の容量に應じてできるだけ少なくする必要がある。

勿論、本方法以外に脱炭防止焼純法としては、700°C 位で長時間加熱する方法、或いは恒温窯燃焼鍋があるが、これ等は別の機会にゆずりたい。

最後に付言したいことは、両組織の「コバ」はその生命があり、同時に最も脱炭の甚だしくなる部分であるから、この脱炭防止と、同時に「せんすき」にあたつて特に注意をはらう必要がある。

1) 佐久間・久村: 広島縣立製工業試験場報告 No. 2  
(1952), 83

## 防錆包装に関する研究（第4報）

### （縫針の包装改良について）

東 正十郎

既報「針の防錆包装に関する研究」Rep. 1~3に引続き本報より表題の如く「防錆包装に関する研究」と改題し通算Report No.を冠することにする。

#### I 緒 言

本報に於ては縫針包装銀紙の金屬を用いない代用資材に就き又改良アルミニウム縫針用台紙とドイツ紙との比較、及び研磨の鉄製品防錆に及ぼす影響についての実験結果を述べる。

#### II 供試品及び実験條件

##### 1) 供試品

縫針は径 0.75 毫、長さ43毫の輸出用「メリケン」針（ロール研磨品）を用い、銀紙については5本を一組とし台紙に関しては3本を一組として実験に供した。

##### 2) 実験条件

既報<sup>1)</sup>と全様にした。

#### III 実験結果とその考察

##### 1) 縫針包銀紙の代用品に関する試験

良好な防錆効果を修めている現用の銀紙を他の安價なる非金属資材にて代替せんと試み各種の材料を用い、比較実験を行い第1表の結果を得た。

第1表

実験番号	包 裝(式)	錆発生率(%)	摘 要
250	銀 紙	0.000	鉛灰色に発する
251	セ ロ フ ア ン	0.010	発錆部セロファン茶色化
252	亞硫酸カルブシート	0.006	
253	鐵	0.006	
254	ハ ト ロ ン 鋼	0.002	

セロファンは防水性なく発錆部が茶色に着色し不可であつた。吸湿性最も大と考えられる亞硫酸カルブシートで包装したもののは第1表にみる如く発錆なく、之は本紙がサクス洞を含まぬ爲め紙の如きサクス洞による影響を受ける爲である。各紙質をビニール紙はメタミン加

工し且つ製袋し包装しての比較試験は省略する。

##### 2) 縫針改良アルミニウム台紙の試験

筆者等は前報に於て輸出用ニードルブックの縫針用台紙に関する2, 3の試験提案を行い、その中從来の銀紙よりアルミニウム箔が針の防錆に良き結果を與えることを実験的に明らかにしたが、今般某社よりこれよりアルミニウム台紙による各種色合の台紙及びドイツDessco社縫針用資材の提供を得たので以下の比較試験を行つた。

第2表

実験番号	台 紙	錆発生率(%)	摘 要
300	日 楽 色 銀 紙	0.35	黒色褪る
301	新 楽 紙 AI 紙	0.03	AI接点にて針に附着接点部黄色となる
302	日 赤 色 銀 紙	0.20	
303	新 赤 色 AI 紙1	0.006	接点部AI縫錆針に附着
304	新 赤 色 AI 紙2	0.01	
305	ドイツ赤色AI紙	0.01	上記の現象なし
306	新 金 色 AI 紙	0.00	3ヶ所AI附着黄色や、褪化

当本試験はニードルブックの内側片面に針3本宛を4箇点にて施したもの2箇をビニールにて接着し中紙挿入なく2つに折つたまゝを恒温機中にに入れ実験を行つた。旧來の銀紙に比し改良アルミニウム台紙が良好な結果を與えたがドイツ台紙に比してアルミニウム箔の厚さが薄く接着剤の不良に起因する爲針の接点部に剥離したアルミニウムが容易に取り去り難く附着する欠点がある。

次項に示す如くアルミニウム箔の厚さ、接着剤の選択によつて此の欠点が防止されドイツ品に劣らぬものが出来ると考える。

ドイツ品には銀紙用の黒色紙があるが、これと在來の和製包装紙との比較を行つて第3表の結果を得た。

又新たに入手した各種ビニール加工台紙に対する比較試験値を第4表に示す。

第 3 表

実験番号	台 箔 紙	錫発生率(%)	摘 要
307	日本黒包装紙	1.02	発錫錠だし
308	日本黒加工紙	0.00	光沢なし
309	ドイツ黒差封用紙	0.23	ハトロン紙光沢あり

第 4 表

実験番号	台 箔 紙	厚さ ( $\mu$ )	錫発生率(%)	摘 要
310	塗化ビニール (淡青色透明)	130	0.00	第3種220番と 全様
311	セロファン	18	1.52	接点錫発錠
312	ビニール加工セロファン	30	1.00	セロファン茶 色付
313	ビニール加工クラフト紙	125	0.03	
314	ビニール加工Al箔紙	155	0.00	

セロファンは差封用紙としてはビニール加工によつても不適当であろう。313番号は米国空軍規格に合格せる包装用パリヤーメタル・フォイル<sup>2)</sup>類似のものである。

### 3) ドイツ差封用台箔紙の試験

ドイツ Dossco 社製ニードルブックの差封用台箔紙として用いられている。赤色アルミニウム箔紙と黒色紙の錫発生比較は前項に示した如く良好であつたが、更に筆者はこれと和製アルミニウム箔紙に比し優る点としてアルミニウム箔及び台紙の厚さ、接着強度、PH等に関して 2, 3 の測定を行つた。その結果を第5表及び第6表に示す。

第 5 表

品 名	全厚 ( $\mu$ )	エンボス 面	全厚	Al/箔	生地紙
和製改良緑色Al箔紙	70	70	70	10	60
和製改良赤色	120	85	10~12	—	72
ドイツ Dossco 赤色	95	70	20	—	50
* 差封用黒ハトロン紙	80	—	—	—	—

第 6 表

品 名	P.H.	備 考
和製赤色 Al 箔紙	6.5	色殆ど取れ Al 箔紙と弱 度浸出液赤色
ドイツ赤色 Al 箔紙	6.5	弱き液中振搗にも接着剤へ Al 箔離せずコーンが幾 分外らのみ、浸出液橙色
ドイツ黒色ハトロン紙	6.9	
蒸 潤 水	6.8	

試方 各  $0.05 \text{cm}^2$  2枚を  $100\text{cc}$  蒸留水にて三角フラスコ中に 1時間温湯上加熱後出水後  $100\text{cc}$  に攪へ迅速 P.H. メーターにて P.H. 測定

布製アルミニウム箔の 2 倍の厚さをドイツアルミニウム

箔は有し且つ热水に耐える極力接着剤により第2表に示した如きと製改良アルミニウム箔紙の欠点がドイツ品には無いものと考えられる。P.H. 測定の結果によれば P.H. に於て和製品とドイツ品に差なきを認めた。

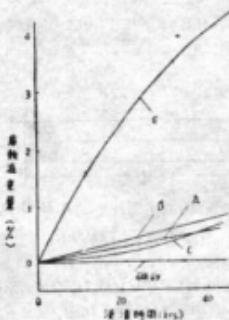
### 4) 磨砂添加の効果の一例

研砂防錫効果理論解明の端緒の一方法として筆者はこゝにミシン針 5 本 (各社 1 本完完全脱脂品) を一組として  $60^\circ\text{C}$  恒温に於て各種浸漬液  $100\text{cc}$  中にて隔離せしめその腐蝕量発錠状況を測定観察し第7表及び次図に示す如き興味ある結果を得た。

第 7 表

No.	液	組 成	P.H.	腐蝕減量 wt%	
				20hrs	40hrs
A	3% NaCl 水	100cc	7.0	0.26	0.50
B	3% $\text{Na}_3\text{B}_5\text{O}_7$ 水		11.0	0.00	0.00
C	{3% NaCl 1% $\text{Na}_3\text{B}_5\text{O}_7$ } 水溶液		10.0	0.13	0.50
D	$\text{CH}_3\text{COOH}$	0.001N	4.0	0.32	0.67
E	NaOH		11.0	2.44	3.96

第 1 図



研砂の  $60^\circ\text{C}$  に於ける溶解度<sup>10)</sup> (すなはち  $20^\circ\text{C}$  に於けるそれは 1.6°である故 3% 研砂液は  $60^\circ\text{C}$  に於て完全に溶解している)。

No. B 液 (すなはち  $60^\circ\text{C}$  浸漬後も発錫腐蝕無く供試前の光沢を保持し得ていた)。

No. C 液は No. A 液と全様の食植水液不良環境を 1% 研砂の添加によつて初期は防止し得るも後期に於てその効能を減ずる傾向があるが、この初期に於ける効果は No. B 液の結果と共に研砂の効能として注目に値するものであろう。

## IV 結 言

1) 包装紙の代用素材としては薄茶紙、ハトロン紙等が可成りの代用性を有する。

2) 欲良アルミニウム箔紙は接点部に於てアルミニウムが剥離する欠点を有する。

3) Dossco アルミニウム箔紙試験の結果、アルミニウム箔の厚さを倍にし、耐水性接觸剤を使用せば改善し得るものと考えられる。

4) 60°C 恒温槽中のミシン針穿刺試験の結果に従すれば、僅少の砂紙は鉄製品の防錆に対し高い効果を挙げ得るもので不良環境の弱化にも役立つ様である。

## 文 献

1) 奥工試報告; No. 2, 5, 9, 12 (1952)

2) 武田; 包装材料の展覧

3) Horn, V. Wigener; 実験化学便覧, 152

## 第 5 報

### 罐の防錆包装について(其の一)

#### I 緒 言

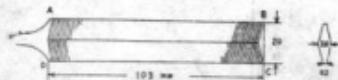
本県特産の仁方鎌葉品の防錆包装に関して 2, 3 試験した結果を以下に報告する。

#### II 供試品及び実験方法

##### 1) 供 試 品

仁方鎌葉共同組合傘下の工場より寄贈を受けた次の試料を本実験に用いた。

第 1 図



更切削部の表面積を考慮外し A, B, C, D, 面の表裏合計表面積を  $4,000 \text{ mm}^2$  と算定した。

##### 2) 着油剤

現用の茶種油 3 : テレビン油 7 混合油、水晶油並に流動バラフィン(バラフィン油)、精油、モビール 3 : テレビン油 7 混合油を脱脂紙にて着油した。それら各油の酸価は第 1 表の如し。

第 1 表 使用油の酸価と屈折率

油 名	酸価(A.V.)	N <sub>D</sub> <sup>24</sup>
現用茶種油	—	1.4588
現用茶種油(脱テレビン油)	1.77	1.4760
精 油	1.10	—
水 晶 油	0.10	1.4680
流動バラフィン	0.07	—
30番モビール油	粘度 50°C レトドウド 285 秒、中性	—

##### 3) 接触糊

市販専用糊酸性(メチルオレンジ糊赤色)及び 50% デキストリン液

##### 4) 包 製 紙

142μ 厚さの仁方協同組合鉄工用のクラフト包装紙を用いた。一部(F-1)には 86μ 厚さの薄紙を又砂紙処理を施した加工紙等を用いた。

##### 5) 実験方法

各兼用、接着糊、砂紙加工、未加工袋、砂紙処理等に試料罐を内包或は紙上に露出したものを 80°C, 90% 濃度の電気恒温恒湿機中に入れ油浴 10 日間苛酷なる条件の下に発錆試験をなし、その発錆面積を罐表面積或は片面にて除した値から錆発生率を算出し、防錆力の優劣を比較検討した。

因みに 30°C, 90% 濃度は近東、南方に於ける最高温度、最大温度であり、輸出される途上船が赤道を越える場合倉庫内の荷が受ける最高温度、湿度と考えられるものである。

#### III 試験結果とその考察

##### 1) 罐接合用糊について

從来両組織は商品名を印刷したクラフトハトロン紙製袋に包装され販賣されているが、先に筆者が糊に於て使用糊の酸性、アルカリ性が鉄製品の発錆性に關係する所感くなかつた事を認めたので、先ず第 1 の問題として市販の酸性(通常植物根臓)の糊と 50% デキストリンとを用いて脱脂紙包装しその糊材相違による影響を試験し、第 2 表の結果を得た。

F-1 のデキストリン使用の錆発生率は F-2 の市販酸性糊のそれに比し、上面のみの比較に於ては約 1/55、両

第2表

実験番号	包裝	糊材	発錆面積mm <sup>2</sup>		錆発生率%
			上面	両面	
F-1	現用油漆 布謹を袋 に内装	デキスト リン	11.25	58.25	0.562
F-2	市販糊		62.00	114.25	3.100

面比較でも前者が後者に勝つていた。

以下の諸実験に於ても供試体を金網上に載せて試験した爲め、錆の上面が下面より錆の発生が少なかつた。いづれも上面及び両面につきその錆発生率を比較した。袋の接着剤に用いる糊にも防錆の見地からせば中性の糊を採用するの注意が払われなければならないことが分る。

### 2 包装紙について

普通一般に紙は瓦紙の際サイズ割として用いられた硫酸アルミニウムの過剝によつて酸性を呈する場合が多い。

筆者は次の条件により現用糊包装紙を脱酸処理に附して、それが防錆効果の大なるを錆の場合に於ても確認した。(第3表)

#### 包装紙研砂処理(脱酸)条件

3% 研砂 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 液使用

液温 ..... 50°C

浸漬時間 ..... 1分間

浸漬後日熱にて乾燥後デキストリンにて接着製袋す。

第3表

実験番号	包装形態	包装紙	発錆面積mm <sup>2</sup>		錆発生率%
			上面	両面	
F-3	現用油漆布謹 デキストリン 接着剤袋入	3% 研砂 液処理	1.02	50.12	0.051 1.253
F-4	合上糊デキス トリン接着剤 袋入	現用ハト ロン紙 86%薄入	39.0	154.0	1.95 3.86

既報の如く研砂は紙の酸性度を中和するのみならず過剝に紙面に附着或は吸着した研砂は鉄鋼品の防錆に異常なる迄の効果を挙げ得るが、けだし鉄類の防錆の原因である空気中の水分(湿気)、酸性ガス等に対し何らかの防止策としての作用をなすものであろうかと考えるが未だその作用の確然たる理論説明をなし得ない。

### 3 鐵油剤について

筆者が現在用いられている防錆油としてのテレビン酸鉄、茶油油剤は茶油油の濃過濾油と云われている水晶油と共に他の考えられる油剤等を紙包裝して試験を行い第4表の結果を得た。

第4表

実験番号	供試糊	油潤名	発錆面積mm <sup>2</sup>		錆発生率%	備考
			上面	両面		
F-5	現用油漆 布謹	更に現用 油を重布	0.75	3.33	0.040.08	
F-6	砂灰糊	水晶油	19.0	49.25	0.951.23	
F-7	タ	椿油 テレビ ン油	0.84	2.09	0.040.05	可成り良好
F-8	タ	バラフィ ン油	35.0	58.25	1.751.45	小斑点状 発錆不良
F-9	タ	モビール ル油 テレビ ン油	5.55	19.05	0.280.47	
F-10	現用油漆 布謹 トリクレ ン脱脂	5% 研砂 脱脂浸漬 糊	7.00	22.89	0.350.57	白灰色に して発錆 は帶狀

摘要 ハトロン紙上に開放のまゝ発錆比較試験実施した

F-5 は現用油を2回脱脂したものに相当するもの、爲め此の表中最も低き錆発生率を示した。水晶油は椿油、モビール油に比し劣り、バラフィン油が案外の不成績であつた。

F-10の研砂浸漬乾燥して糊上に薄い研砂層を形成せしめたものは、特異な発錆(双張に平行の帯状)をなし発生率が期待程低くなかったが、その灰白色沙汰まいの光沢を維持していたことは注目に値する。

### 4 研砂處理紙の効果等について

各種の糊、包装紙を組合せて総合的な試験を行い第5表の如き成績を得た。

第5表

実験番号	包装形態	発錆面積mm <sup>2</sup>		錆発生率%		備考
		上面	両面	上面	両面	
F-11	バラフィン油 煎布謹 デキストリン 接着袋挿入	13.0	44.2	0.65	1.10	—
F-12	5% 研砂浸漬 糊 デキストリン 接着袋挿入	48.18	131.68	2.49	3.29	表面共帶 状発錆
F-13	5% 研砂液処 理袋デキス トリン接着袋 挿入	0.04	3.04	0.002	0.076	発錆極め て少く優良
F-14	現用油漆布謹 糊ハトロン印 糊現用袋挿入	14.0	10.33	0.70	2.58	—

註 供試糊はF-14を除き既に現用油漆布謹をトリクレンに完全脱脂したものを利用した

F-14は現行の包装形態によるものにしてF-12の研砂（無脂油）のものは先のF-10と全様帶状に発錆を來した。又薄に研砂の残存附着が不足の爲かとも考えられる。

一方F-13の無脂油のまゝ3%研砂処理せしデキストリン接着袋投入品は、上面部では僅かに0.2mm<sup>2</sup>の一箇所発錆をなしたのみで本報記載実験中最も防錆効果大なるものであった。

研砂処理、デキストリン接着袋に研砂浸漬紙を包裝せば良好な成績を挙げ得るかと考う。

#### IV 結 言

以上の諸試験の結果を総括せば

1) 製袋用糊としては防錆上中性のデキストリン糊の

使用が望ましい。

2) 3%研砂液に浸漬乾燥したクラフト紙は謹の防錆包装紙として適している。

3) 滲油糊としては椿、菜種油のテレビン油混和品が可成りよく安價な機械油の使用も將來考えられても良からう。水晶油が不良の成績を示したが再試の要がある。

4) 5%研砂液浸漬乾燥せる無脂油糊は本報の実験結果では、発錆率大であつたが、その灰白色光沢の持続性と帶状発錆の特異性に考慮を払い再度各種試験により比較改良を計り度い。

#### 文 献

1) 厚木勝基：全改版パルプ及び紙（九善）383P.

### 第 6 報

#### 錫の防錆包装に就いて（其の二）

#### I 緒 言

筆者は、既報第5報<sup>12</sup>に於て、錫の防錆油として現用の菜種油をテレビン油で稀釋した油を始め、各種の油剤の防錆効果の比較をなし、第1～第3報<sup>13</sup>に於て報告した。鉛物油の性能に期待した程の結果を得なかつたので、再度試験を試み、以下の如きその効果を認める事が出来た。

又研砂、V.P.I.等の添加共存、並びにオリヂン合成樹脂塗装の防錆能を比較検討した。

研砂、亞硝酸ソーダ等各塗料の溶液中に於ける炭素鋼の腐蝕減耗量を測定し、研砂等アルカリ性塗料水溶液中に於ては、炭素鋼の新発生腐蝕なき事を認めた。

#### II 実験方法

##### 1) 供試試材

実験番号 No. 15～22<sup>12</sup>、片面20×103mm の表面積 No. 23, 24<sup>12</sup>、23×126mm<sup>2</sup>面積、No. 25, 26<sup>12</sup>は、23×55mm<sup>2</sup>の鉄工盤、No. 27～36<sup>12</sup>、28×155mm<sup>2</sup>の両刃板を用いた。

2) 新発生率<sup>12</sup>、前報<sup>13</sup>3頁記載の如く測定算出し、恒温恒湿器中の10日間蒸気条件は、同様に30°C 温度90%であった。

3) 塗料浴液中に於ける炭素鋼腐蝕比較試料としては、磨きトリケン脱脂鋼ベン先7本を一組として用い、

常温3日間毎の腐蝕減耗重量を測定した。

#### III 試験結果とその考察

(1) 前報に於て、鉛物油の防錆効果案外に不良であつたので、再試験を行い、第1表に示す如き、可成りの良好な結果を得た。

第1表

実験 番号	溶剂名	免錆面積 mm <sup>2</sup>		新発生率%		備考
		上面	両面	上面	両面	
F-15	水晶油	0.56	2.63	0.028	0.066	融價0.14
F-16	某社精製植物油	0.95	1.5	1.047	0.038	融價0.57
F-17	モビール油 (3:7)	0.17	1.42	0.008	0.035	テレビン油
F-18	スピンドル油	0.12	1.37	0.006	0.034	
F-19	オリヂン2号 糊料	3.75	12.75	0.187	0.320	3倍化粧紙
F-20	5%研砂溶液	0.72	10.22	0.036	0.256	
F-21	研砂処理紙	4.20	10.15	0.210	0.254	3%油処理
F-22	V.P.I. 5% 漿	0.20	0.61	0.010	0.015	
F-23	現用ナタネ油	54.72	182.72	1.735	2.890	大型両刃板
F-24	オリヂン漿	60.50	202.50	1.921	3.240	
F-25	現用ナタネ油	51.49	52.57	0.747	0.380	鉄工盤
F-26	オリヂン漿	11.00	44.00	0.159	0.319	

精製せる鉛物油は、脱脂植物油と共に使用可能なる事

の防錆

用品が  
も良か  
ある。実験結  
果の比

IP.

であつ  
たりの處

の處

する事

が分る。

第1表に於て、F-17, 18の鉛油油を使用したものは、他の例よりも発錆率低く、スピンドル油は、表面両面に最も良き結果を得た。

5%研砂液、V.P.L 5%液にトリクロレン脱脂した鐵を浸漬後乾燥したものは、F-22 の V.P.L 处理の方が効果高く、F-21 の研砂處理包装紙に包んだものは、オリヂン号塗料 3 倍稀釈液浸漬乾燥品と共に不良があつた。オリヂン塗装は均一な皮膜を保たなかつた爲めと考えられた。

尚 No. 15~22 は、鐵に現用ハトロン紙に包裝したもの、No. 23~26 は、クラフト紙上に開放して試験したものである。

No. 23~26 に於て、オリヂンの適当稀薄液による完全防錆が得られれば、良き防錆効果が期待出来ようが、鐵目に防錆膜が厚く附着沈積する欠点がある。鉄工場の如き目の大いなものにオリヂンを用いるのが良かろう。

(2) 次に研砂、亞硝酸ソーダ、V.P.L 各剤の溶液に 75μ 厚さのクラフト紙を浸漬乾燥したものを、現用包装紙として、鐵との中紙として挿入して、その附着含有量の防錆力を比較検討した結果を第2表に示す。

供試鐵は、砂吹洗直後の油を塗りぬきにして、各種中紙を袋と鐵との間に鐵の両面を包被する如く挿入した。

第 2 表

実験番号	中紙種別	光錆面積 mm <sup>2</sup>		錆発生率 %		備考
		上面	両面	上面	両面	
F-27	—	0.75	7.75	0.017	0.089	
F-28	牛 紙	0.00	9.25	0.00	0.106	鐵に某社製植物油ブタジリ
F-29	5%研砂處理 中紙	2.25	4.50	0.052	0.052	
F-30	3%亞硝酸ソーダ	0.34	0.42	0.008	0.005	
F-31	5%研砂紙	10.25	15.75	0.236	0.181	
F-32	6%研砂紙	7.0	10.5	0.161	0.121	
F-33	3%亞硝酸紙	416.0	456.0	9.550	5.250	全面光錆
F-34	6%亞硝酸紙	73.76	428.64	1.698	4.920	#
F-35	5%V.P.L 紙	489.05	498.30	11.260	5.741	上部光錆 大
F-36	本州製V.P.L 紙5mm	1.66	35.66	0.038	0.410	#

No. 31~36 は、油を塗りぬきるもの。No. 27~30 は、某社製植物油をブタジリにて可成り厚く塗布したもので、油を幾分多く附着せしめた感があつた。

適当に油を塗りぬくものに亞硝酸、研砂を附着せしめた中紙を挿入せば、幾分防錆効果を上げ得る事が分る。

No. 36 使用のV.P.L紙(±、1mm 当り 1gr. のV.P.L を附着せしめた本州製紙製造のものにして、鐵布均一ならず、その厚く附着した部分に當つた鐵の箇所には全然砲錆を認めなかつた所から、斯の如き開放試験に於て、又鐵の現用袋包装に於て、可成り多くの V.P.L 附着の紙を必要とする様である。

砂礫、亜硝酸共に不良なるも、前者が後者よりも良好であった。

No. 35 の 3% V.P.L 处理紙は、最も不良な成績を示し、V.P.L 附着量の不足に起因するものと考えられる。本表の結果より明かなる如く、全然油をなさずに、挿入紙の附着強度による防錆能にのみ頼るは、鐵の現用包装形態に於ては、危険にして、油を塗るものに處理中紙挿入による二重効果を期待するのが適当であろう。

(3) 各種塩類溶液中に於ける鉄鋼の腐蝕を比較し、研砂の効果が pH に依るに非ざる事は先に知つたが、供試品が、Ni 或は Cr メッキミシン針であつたので、炭素鋼に就き次の実験を行つた。

水溶液中に於て、次の如く研砂は加水分解して生ずる強アルカリ NaOH と、弱酸 H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> の何れかが鉄鋼に効果を齎すかを究めんとして、以下の実験を試みた。



即ち、研砂の加水分解に依り生ずべき同量の NaOH 成分は、H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> 量の單独液を調製し、別に亞硝酸等各種の塩類の溶液をも併せ比較に供した。

供試品は、既述の樽研磨上りの鋼ベン先 7 本を一組としたもので、常温 25~33°C. 3 日毎に腐錆減耗量を測定した。

第3表には、溶液調製の方法とその pH を、第4表には腐錆試験の結果を示す。

第 3 表

番号	使 用 塩 類	分子量	溶 液 gr./200cc	pH
1	NaCl	58.5	9.0	—
2	NaOH	40.0	2.0	13.2
3	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	381	9.6	9.6
4	H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub>	61.84	10.0	4.6
5	NaHCO <sub>3</sub>	84	4.2	8.6
6	NaNO <sub>3</sub>	69	3.4	6.6
7	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	126	3.2	7.8
8	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	—	4.8	—

註 PH測定には東洋謹紙PH試験紙によつた

No. 4 は、No. 8 の研砂の加水分解に依り、生成せらるべき硫酸の gr. に相当するものを溶解せしめた。

第4表 頸側濾網 wt. %

No.	填	3日	6日	9日	12日	摘要
1	NaCl	0.40	0.72	1.07	1.27	液氯化色
2	NaOH	±0	—	—	±0	
3	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	±0	—	—	±0	
4	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3.76	5.23	6.96	10.67	液赤茶色 化
5	NaHCO <sub>3</sub>	±0	—	—	±0	
6	NaNO <sub>3</sub>	±0	—	—	±0	
7	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.19	0.47	0.86	1.25	液氯化色
8	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	±0	—	—	±0	

$\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及び  $\text{H}_3\text{BO}_3$  が発黒毒性を生じたのみで、他の塩類溶液は、腐蝕減耗を来さなかつた。

先に No. 4 と No. 8 とは、全— $H_3BO_3$ 濃度になる如く調製しありたるも、表より明かな如く、No. 4 調製液は、黒状なる迄の発酵を示した。即ち酸性 pH 4.6 の該液中では、他のアルカリ、或いは中性の液中での陽離とは、様相を異にし、炭素鋼はアルカリ性液に於て本条件の下に於ては、腐蝕を生ぜざる事を認めた。

即ち、研砂の効果は生ずる  $\text{NaOH}$  に依るアルカリ性が、一部の効力を現すものにして、改めて pH 説を一層考慮する事があらう。

硝酸による酸化イオンの効果は認められない。

#### (4) V-P-L 數學比較試驗

前報に一部説明した Vapour Phase Inhibitor (di-cyclohexylamine Nitrite) を蒸留水、3% 食塩液に 0.3% 濃度で溶解せしめ、前記同様ベンゼンを用いて、常温酶活性を定め、第 5 表の結果を得た。

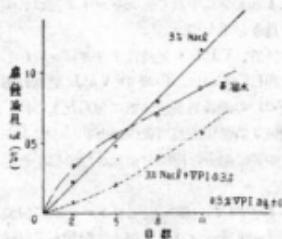
第5表 腐蚀減耗 wt-%

浓度 No.	溶 液	2 日	5 日	8 日	11 日
9	3% NaCl	0.22	0.49	0.80	1.16
10	3% NaCl 0.3% V.P.L }	0.07	0.21	0.41	0.57
11	蒸馏水 (pH 6.9)	0.27	0.53	0.71	0.90
12	0.3% V.P.L	± 0		± 0	

少量の V.P.L. 添加が相当の耐熱性を附與する事が知られる。蒸溜水中に於ける11日間の融解重最減が 1% 近かつたが、これに 0.3% の僅少の V.P.L. を添加せるものは、供試前の光沢を保ち、又 No. 10 渡良試品も、その融解は点在的にして、NaCl 液の如き全般的な影響を示



V.P.I. (dicyclohexyl amine Nitrite) 添加剤



#### IV 結 言

- 1) モビール油、スピンドル油の如き精製品は、植物油に比し、反つて防錆効果高く、鐵の防錆用亜鉛油として考えられてよきものと認められる。
  - 2) 鉄工場に、オリヂン蜜料に依る完全なる薄いフィルムを亜鉛生成せしめるならば、可成りの防錆を期待出来るよう。
  - 3) 硫酸、亜硝酸、V.P.L. 等各塩類の錆防錆包装えの應用は相当量の共存を必要とし、少量附着の中紙のみを以つては、完全なる防錆は困難にして適當なる防錆法と併用する必要がある。

→) 硫酸の水溶液に於ける鉄鋼の防錆効果の一例は、硝酸イオンに依るに非ずして、pH に負うことあるを認めた。

  - 4) V.P.L. の稀釀水溶液中の鉄鋼品の常温に於ける発錆は、全くなく、水中貯蔵時に特に効果的なる事を明かにした。

本実験の爲、御資料の提供を戴いた仁方町醸工場主の諸氏、並びに关心を寄せられた河合雅雄氏、及び実験に協力を惜まれなかつた当塙戸谷辰郎、笠岡失業生の諸君に深謝する。——以上——

文獻

- 1) 東: 鉄鋼品防鏽包裝研究 第5報 昭和27年6月
  - 2) 完工試研究報告 No. 2 5 昭和27年2月
  - 3) 著者十九: 上記第1及2項為試驗料(總數計)29

## 第 7 報

### 塩類添加のミシン針防錆包装に対する効果等に就て

#### I 緒 言

筆者は、第2報に於て、ミシン針の防錆包装に対する考察を行い、防錆油剤としてパラフィン油が適当し少量の研砂の添加が効果的であること等を明らかにし、又、シエル社製 V.P.L. 及びに亞硝酸ソーダの防錆効力に就いて、第6報に詳述したが、更にミシン針を試料にとり研砂、亞硝酸ソーダ、V.P.L. 各剤の共包による効果を試し、併せて研砂の防錆最低濃度を検討した。又亞硝酸メキシの光沢剤としてのラスター及び、その代用液透湿計の防錆力比較、並びに市販蘇針包裝用原紙のPH試験の結果を附記する。

#### II 実験 法

1) 供試品……14番 Ni メキシ本國産ミシン針を各組5本宛各種の形態に包裝し比較試験した。

2) 実験条件……既報と同様、30°C、湿度 90% で 16 日間恒温恒湿機中に於て運転作業をなした。

3) 鈍発生率……鈍発生面積を總表面積にて除した値から求め、種類毎の防錆力の優劣を比較した。

4) 光沢度……ブルーフリーフィルム度計フィルター 6 を用い、最高光沢のものの反射率を 100 とし夫々の光沢を測定した。

5) 研砂水の防錆限界濃度の測定にはトリクロレン脱脂せる鋼ペン先、7本を1組とし、3日毎計12日間の腐蝕試験を比較した。

#### III 実験結果とその考察

##### 1) ミシン針包裝に各種塩類添加の影響

現行のミシン針包裝形態は椿油或いはパラフィン油を塗布したもの、銀紙、更に蠟紙にて包みて、印刷せる所に入れている。此の場合、椿油を用いると、銀紙が曇る欠点があり、ミシン針自身の光沢も、稍々低下する傾向にある。

筆者は、銀紙の使用を止めて、先にその効果の著しさを認めた。研砂、亞硝酸ソーダ、気相防錆剤 (*dicyclohexylaminium-nitrite*) をミシン針包裝に應用せんとし、実験を行い第1報及び、第2表の結果を得た。

銀紙包裝の形態に於ては椿油の塗布品が最も効果的である。

第 1 表

No.	包 装	薬 剂	鈍発生面積 mm <sup>2</sup>	鈍発生率 %	摘要
1	現用袋、中銀紙、蠟油ナシ		0.02	0.03	
2	タ タ	椿 油	0.12	0.11	
3	タ タ	銀紙、蠟油ナシ	0.13	0.12	
4	タ タ	椿 油	0.16	0.15	光沢良
5	タ タ	V.P.L. 0.05gr	0	0.15	好
6	タ タ	研砂 0.05gr	0	0	タ
7	タ タ	亞硝酸ソーダ	0.02	0.03	結晶消失

半大で、且つ、前述の銀紙が曇り光沢も低下していることを認め、椿油の使用は止めるべきことを示している。一方に、V.P.L. 研砂の添加は相当に効果大にして効能なく、又その光沢の持続性も優秀であつたが、亞硝酸ソーダは溶解し幾分の効能を見た。その毒性と共に亞硝酸ソーダの添加は不良の如く考えられる。

第 2 表

No.	包 装	薬 剂	鈍面積 鈍発生 mm <sup>2</sup>	鈍発生率 %	摘要
8	洋紙 包裝	V.P.L. 粉末 0.01gr	0	0	粉末で漆に附着する欠点あり
9	タ	0.025	0	0	
10	タ	0.05	0	0	光沢良好
11	タ	研砂粉末 0.05gr	0.1	0.01	研砂白粉化
12	タ	0.10	0	0	
13	タ	0.20	0	0	光沢良
14	タ	亞硝酸ソーダ 0.05gr	0.1	0.01	吸湿紙のみ
15	タ	0.10	0.15	0.010	
16	タ	0.20	0	0	淡茶色化する

洋紙の厚さ 50μ のもので、普通の事務用、西洋紙と同様のもので黒針の黒紙包裝の如く包裝をなした。第2表により明らかな如く、V.P.L. は他の薬剤に比し 1~10% の使用で効果を挙げていることが分る。

摘要記載の如く V.P.L. 粉末は針の溝部等に、もびれ附く難点があるが、その光沢は他の薬剤よりも勝り良好であった。研砂は白色結晶化していたが、前者の極な欠点なく光沢も繊維原紙のそれに比し、大した遜色がなかつた。

亞硝酸は薬剤消失し、洋紙に溼透し端に細い淡茶色に

色付き光沢もやや低下し、他の繊間に比較して劣る様である。

次に椿油塗布品に更に薬剤を添加した場合及び木州製紙試製の各濃度 V.P.L 塗布 クラフト紙包紙の比較をなし第3表の結果を得た。

第3表

No.	包 装	薬 剤	踏面研磨発生 mm <sup>2</sup> /半 % <sup>2</sup>	摘 要
17	洋紙包装	椿油V.P.L 0.05gr	0.18 0.19	各錐発生
18		椿油、硼砂 0.05gr	0.16 0.17	(殆ど溝部)
19		椿油、亞硝酸ソーダ 0.05gr	0.36 0.38	
20	V.P.L紙 No. A4	低濃度	0 0	
21	No. B4	中濃度	0 0	光沢優劣なし
22	No. 5	高濃度	0 0	

第2表実験番号 10, 11, 14, に比し、本第3表に於ては椿油と各薬剤の同量添加はかえつて、不良なる結果を興えた。第1表の結果からも椿油の効果は一考を要するものと考えらる。V.P.L 各種濃度塗布紙に就いては、その優劣なく低濃度、No. A4 にても本実験に於ては充分その防錆効果を挙げ得ることが出来た。

錐の発生なきも上記各種薬剤別ミシ針の実験後に於ける光沢には優劣が肉眼にても認められるが、ブルフタッヒの光沢計を用い、その比較をなし第4表に示す如き測定値を得た。

第4表

No.	薬 剤	反 射 半%
2	椿油塗布	60
5	V.P.L 0.05gr	100
6	硼 砂 0.05gr	81
7	亞硝酸ソーダ 0.05gr	69

此の場合最も良好な光沢を興えた。No.5 の V.P.L 0.05gr 添加品の反射率を100% とて他と比較した。表中 No.2 の椿油塗布品は最も不良にして、硼砂は可成り良く、V.P.L が良好な結果を興えた。

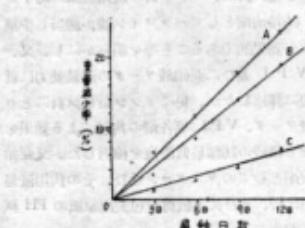
## 2) 炭素鋼の硼砂溶液中に於ける腐蝕

能者は前報(No.6) 第4表に於て鋼-ベン先を用い常温に於ける硼砂水溶液中の12日間の腐蝕試験の結果、2.4% 濃度に於て、発錆腐蝕を認めなかつたが、これは濃度高いため、更にその濃度を減少して防錆の際に硼砂の最少必要濃度を求める爲試験を行い第5表及び、第1図の結果を得た。

第5表 硼砂液中に於ける腐蝕減耗 wt %

No.	濃度%	日数			
		3日	6日	9日	12日
A	0.01	0.64	1.19	1.78	2.36
B	0.05	0.35	0.83	1.39	1.84
C	0.10	0.08	0.24	0.45	0.66
D	0.05	0	0	0	0
E	1.00	0	0	0	0

第1図



図表に見らるゝ如く、0.10~0.50%間に濃度の最小限必要限界がある。作業の安全を考慮に入れれば、0.5%濃度位が適当の様に認められる。

0.05 と 0.10%の濃度比は 1 : 2 なるも、その耐錆効果には 1 : 2 なるもその耐錆効果には 1 : 8 の開きがあることが知られ、その関係から推察せば、0.3%濃度当たりにても腐蝕は零に近きことが考えられる。

## 3) ラスタロン処理鋼針の耐錆性

近時亞鉛メタキ品を米国製品の New-Luster-On 液で化学研磨処理した代用タロムメタキに業界の関心が寄せられている。当場電気化学室の下野、宗重兩氏が研究を行ひ、米品に劣らぬ研磨液を見出したが、これが前記米製品との錐針に就いての防錆比較を実施し第6表の結果を得た。

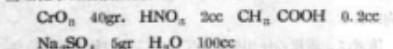
尚供試錐針は長さ 75mm、径 1.25mm の大針で 2 本を 1 組とした。亞鉛メタキは青化浴を用い・化学研磨処理を色々に区分した。

I 米ラスタロン液—米ソルト処理

II 当場液 ——全 上

III 当場液 ——苛性ソーダ液処理

当場化学研磨液組成は



米国品のラスタロンと当場試験液との耐錆性は差程の優劣なく可成り試験液も米品に劣らず効果あるを認めた。錐針用差針の金屬消耗は此の場合も Al が Sn より良好であつた。

第6表(■はメフキなし)

No.	包 裝	処 理 別	銷 面 積 mm <sup>2</sup>	銷 発 生 率 %
2.36	K-1 Al 緑色 薄紙	■	0.18	0.03
1.84	2	■	0.25	0.04
0.66	3 差針	■	0.19	0.03
0	4	■	0.68	0.12
0	5 Sn 緑色 薄紙	■	0.60	0.10
0	6	■	0.36	0.06
0	7 差針	■	0.40	0.07
0	8	■	1.40	0.25
0	9 洋紙包装	■	0.03	0.005
0	10	■	0.03	0.005
0	11	■	0.16	0.028

本実験に於ては Ni メフキ品との比較をなさなかつたが、原針に比し、いづれも 3 ~ 4 倍以上の耐蝕性を示している。

差針の亞鉛メフキが幾分不良であつたので、メフキ条件を適当にし平滑な面となせば、尚相当の効果が期待し得られよう。

第 7 表

紙 別	PH	浸出液 色調
A 社 製 黒原紙	5.3	微透明
B 社 製 黒原紙	5.0	無色透明
B 社 製 黒原紙(アルカリ)	8.3	微透明
C 社 製 黒原紙	5.1	無色透明
仙賀紙(別名)	5.8	紫色透明
白模造紙	4.9	無色透明
後藤紙	5.5	微黃透明

## 4) 市販錐針包装原紙の酸度

広島市に於て錐針の直接包装に用いられる各種包装原紙は先に筆者が第 2 報に於て指摘した如く、酸性であつたが更に最近各社製の原紙に就き、その PH を試験した結果は第 7 表の如くいづれも酸性を示し脱酸の要あるを認めた。

尚試験法は試料紙 2gr を蒸留水 (PH 6.7) 100cc にて 2 時間煮沸処理し、液量を 100cc に規定した浸出液に就いて迅速ボケツ型水素イオン濃度計により PH を測定した。

## IV 結 言

1) 現用ミシン針包装様式に於ける椿油の使用は銀紙及び針の墨り光沢減少並びに、耐蝕性不良の観点からして考慮改良を要すると考えられる。

2) 気相抑制剤としての V.P.I. の添加並に V.P.I. 紙包装の防錆効果は相当大なるものがある。硼砂が之に次ぎ亜硝酸塩の添加は余り感心しない様である。

3) 炭素鋼品の水溶液中に於ける防錆としては 0.3 ~ 0.5% 濃度の硼砂濃度が適当と認められる。

4) Ni メフキに代る錐針のメフキ法としてニクロム法による亞鉛メフキをなし化学研磨をなす方法が可成り良好な結果を與えるものと期待される。

5) 市販の錐針包装用原紙いづれも酸性を示し、アルカリ処理硼砂処理の要あるを認めた。

終りに當り本実験の爲、試料の提供、御協力を戴いた三宅、万田両製針会社並びに、守尾商店に感謝の意を表する。

—以上—

## 第 8 報

## 亞硝酸ソーダ並に V.P.L 添加溶液の防錆効果と各種防錆塗料の比較試験について

下 謙 秋 夫  
宗 重 文 夫  
東 正 十 郎

## I 緒 言

亞硝酸ソーダが鉄鋼品の防錆に非常に有効であることは既に知られ、気相防錆剤 (V.P.L) の防錆力の顕著であることも既報 6, 7 報<sup>1)</sup>に於て報告した通りであるが、筆者等は水溶液の pH 値を異にした場合の亞硝酸ソーダ、V.P.L を少量添加したものの防錆効果を比較検討してみた。

又鉄鋼研磨面の防錆塗料として用いられているサビヌ、シェル 210, J.P.A. 等各種防錆塗料の耐酸耐候比較試験の結果の概要について述べる。

## II 実験法

## 1. 亞硝酸ソーダ並に V.P.L 添加溶液の防錆効果

亞硝酸ソーダ及び V.P.L の濃度は各 0.05%で試験溶液の pH 値調整に際しては HAC, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を使用した。又供試品としては鋼ペン先を用い常温にて 170 時間放置後の腐蝕減耗量を測定した。尚該発生率は腐蝕重量減の全重量に対する百分率で表したものである。

## 2. 各種塗料の耐酸、耐候試験

## 1) 反應試験

供試各種塗料の性状は塗料 50gr. を蒸留水 50gr. と加熱し水層を分離し、指示薬にて試験した結果は次の通りである。

種類	サビヌ	シェル 210	J.P.A.	キオフ	シェル 207	シリコン
反応	中性	中性	酸性	中性	酸性	中性

## 2) 耐候試験

エメリーペーパー 04 にて最終仕上を施した鉄鋼試験片に各供試塗料を刷毛塗装し、機内温度 20°C、同温度 97% の恒温恒湿槽中に 30 日間放置後の表面膜の性状変化的度合を観察した。尚研砂、V.P.L の添加量は耐酸、耐候試験共 10% である。

## 3) 耐酸試験

既報耐候試験と同様に鉄鋼試験片に各供試塗料を刷毛塗装し、24時間後の塩化水素ガス飽和浴による塗料の浸透と発泡状況を観察した。

## III 実験結果とその考察

1. 亞硝酸ソーダ並に V.P.L 添加溶液の防錆効果  
既報第 6 報に於て pH 値の差異による腐蝕減耗量に及ぼす影響について一概考慮の必要性を認めたが、NaNO<sub>2</sub> 並に V.P.L 添加溶液による試験の結果、第 1 表に示す如き腐蝕率が認められた。

第 1 表

溶液番号	pH	腐蝕率 wt (%)	備考
蒸留水	1	1.22	
	2	0.56	HAC, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 無添加
	3	69.2	HAC 添加
	4	6.14	同上
	5	0.007	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 添加
	6	0.01	同上
NaNO <sub>2</sub> 添加	7	6.0	HAC, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 無添加
	8	71.5	HAC 添加
	9	6.84	同上
	10	0.01	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 添加
	11	0.01	同上

塩基性水溶液に NaNO<sub>2</sub> 並に V.P.L を少量添加する場合は表より明らかなる如く腐蝕率の pH による影響は僅少であるが、酸性水溶液の場合には pH 値の差による腐蝕減耗量が判然とみられ、V.P.L 添加の場合は NaNO<sub>2</sub> の場合に比し、塩基性水溶液とすることにより防錆効果の増大がなされる。

尚 No. 2 及び No. 7 液の比較に於て NaNO<sub>2</sub> 添加の場合に良好結果の得られたことは甚だ興味あるもので、鉄鋼品の製造工程並に完成品に対し NaNO<sub>2</sub> の少量添加水溶液を防錆目的に使用することは極めて有効なものと思える。

## 2. 各種塗料の耐湿、耐酸試験

鉄鋼研磨面（就中金庫等の場合）防錆塗料としては既述 2, 1) に於てみられる各種塗料が考えられるが、今これらの中の耐湿、耐酸の各試験結果並に研砂、V.P.L の添加による防錆効果をみると第 2 表の如くである。

第 2 表 各種塗料の耐湿、耐酸試験

	耐湿試験	耐酸試験
サビヌ	○	×
シエル 210	○	○
J.P.A.	×	×
ネオブレン	○	○
シエル 207	○	○
シリコン	×	×
貯空用グリス	○	○
J.P.A.+研砂	○	×
J.P.A.+V.P.L	○	×

(注) ○: 優良、○: 良好、×: 不良

上表にみられる如く耐湿試験に於ては J.P.A., シリコンを除き概して良好な結果を示し、特にネオブレンの塗膜硬度は極めて大で塗装時に於て空気の混入せざる限り優秀な防錆力を有しているものと云い得る。

又 J.P.A. に於ては防錆効果は最も劣つていたが、これに研砂或は V.P.L を添加することにより判然と防錆力の増大がみられた。

茲に J.P.A. の防錆効果不良の原因は塗料の酸性によるものの如くであり、研砂並に V.P.L をネオブレン等の中性塗料に添加すれば更に防錆力の向上がなされるものと思われる。

更に耐酸試験ではシエル 210, 207, ネオブレン、貯空用グリスを除き不良であつたがネオブレン、シエル 207

の両者は優秀な耐酸性を示した。サビヌ、シリコンは塗料が塗化水素ガス自身により浸透され急激な塗膜の変化がみられた。又研砂、V.P.L の添加による防錆効果は酸性溶中なる放全然認められなかつた。

茲にネオブレンは耐湿、耐酸試験共に優秀なる結果を與えたが、塗膜自身硬化の傾向を有し鉄鋼仕上面との密着度大なるため後日塗料の除去を要する場合には、寧ろシエル 210 並にシエル 207 の使用が適当であり、貯空用グリスもこの目的のために比較的良好の如く思われる。

## IV 結 言

1. 亜硝酸ソーダ並に V.P.L の少量を添加したとき、これが塗装性水溶液の場合には潤滑率の pH 値による影響は僅少であるが、酸性水溶液の場合には pH の相異による影響が極めて判然とみられ不良の結果を共に與えた。

2. 蒸留水に亜硝酸ソーダ、V.P.L を添加する場合は V.P.L に比し、亜硝酸ソーダの方が幾分防錆効果が大である。

3. 各種塗料への研砂、V.P.L の添加は防錆のために極めて有効で、特に中性塗料への添加は効果的であるが、耐酸効果は完全認められない。

4. ネオブレンの耐酸性並に耐酸性は共に優秀であるが塗膜硬化の欠点を有し、後日塗膜剥離の必要ある場合には寧ろシエル 210, シエル 207 に研砂又は V.P.L の少量添加をなしたものの使用が適當であろう。

終りに臨み、以上の実験のため試料の提供を賜つた広島市貿易製作所に對し謝意を表す。

## 文 献

- 1) 東正十郎：実工試研究報告（防錆包装）第 5 報



（注）各二成分を 10% 添加した場合の結果を示す。即ち、V.P.L+研砂の組成は研砂 10% + V.P.L 90% である。又 V.P.L+シエル 207 の組成はシエル 207 10% + V.P.L 90% である。

## 謝 謝

御参考文献として引用された論文等の著者の方々へお詫びと感謝の意を表す。また、本研究に際して御指導を賜つた東京工業試験所の諸先生方へ御感謝の意を表す。

# 鍍金に関する研究

## 第2報

### 回転による錫鍍金について

下 勝 秋 夫  
保 川 吉

既報（県工試報告 No. 2）焼共析鍍金の研究（第1報）を  
本報の如く改題し一連番号を附す。

### I 緒 言

錫メタキは主として觸触と変色に耐える目的より食品等を製造又は取扱う比較的大型製品の被覆のために用いられているが、他方これららの部品である小物への錫メタキも相当行われている。

而して小物に対する錫メタキの手段としては、その殆んどが金網によるネット方式を採用している如くであるが、筆者等は鋼ベン先の錫メタキとして用いられているネット方式による静止メタキに替り回転によるバーレルメタキの試験研究を進めて来た。之によるときは從来の方法に於てみられた常時攪拌の必要がなく、又液の電導性良好なるため均一なる電着層が得られ、ネット方式に比し入手少く且つ短時間に多量のメタキが可能であり極めて簡便な方法と云い得る。

以下供試品として鋼ベン先を使用した場合の回轉錫メタキの試験結果の概要について述べる。

### II 装 置

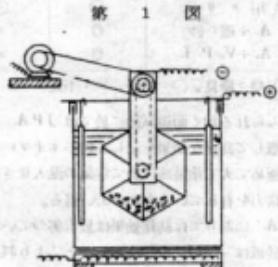
直流電源としてはセレン整流器を用い回転数は $1/8$ H.P. の速度可変電動機により與え熱源としては電熱器を使用した。陽極は金網端板を図示の如く二枚重し、容器はビニール樹脂板により六角柱状の槽を作りこれに径3mmの小孔を穿つたものである。容器の回転は確実を期する意味よりチエインドライブとし絶縁性を保持するためベーカライトギヤーを使用した。

この略図を示すと第1図の如くである。

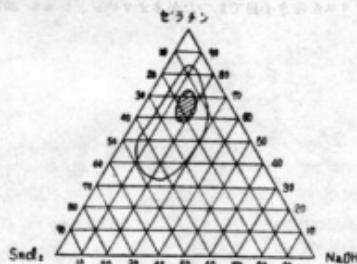
### III 液 成 分

メタキ液として幾々あるが塩化錫にアルカリを溶解させたものが最も一般的なものゝ様である。筆者等は塩化第一錫に苛性ソーダを溶かした液により試験を進め逐

第1図 回転錫メタキ装置



第2図 光沢範囲



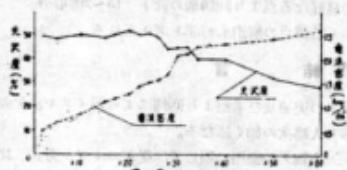
図にみられる如く液組成は可成り広範囲に調製が可能であり特に NaOH、ゼラチンの多量添加の影響は余りみられなかつたが、NaOHの過剰は限界陽極電流密度を高め面緑状の粗雑なメタキとなり易いため注意を要する。

$\text{SnCl}_3$  はこれが不足せる場合には明かにつきまわり不良であり過剰の場合は無光沢の粉状結晶となり易い。アルカリは電導性を附與すると共に陽極溶解を助長する特質があらわれ分極作用抑制のためにも多量添加が望ましく図中斜線内に於て最も良好な光沢が得られた。

#### IV メッキ液濃度

上記液組成に於て良好光沢を示した  $\text{SnCl}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , ゼラチンの各三成分を夫々 1L 当り 0.15gr, 0.6gr, 0.25gr に暫定し、この組成を基として上記各三成分を増加した場合のメッキ液濃度の差異による電流密度並に光沢の変化をみると第3図の通りである。

第 3 図



近に用いたメッキ条件としては電圧 2.5V, 溶浴 60°C, 時間 10 分によるもので光沢度の測定に際してはブルーフリック光度計を使用したものである。

図より濃度×20迄は光沢度の極端はないが、電流密度は急速な上昇がみられた。而して×20 前後に於て光沢度、電流密度共変化が判然とみられ、以後光沢の漸減が示され電流密度の上昇速度も緩慢となつた。因つて×40～50%以上の場合には濃度上界に伴う所要電流密度の不足のため供試品は殆ど灰白色無光沢の粉状結晶を呈した。

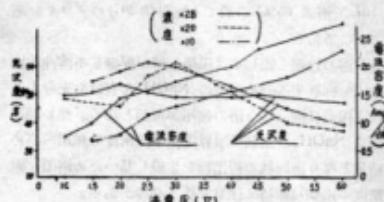
故に良好メッキを得るための液濃度としては×20前後の使用が最も適しているものと思われる。

#### V 電圧、電流密度

一般に錫メッキの場合には電流密度大となれば灰白色無光沢の汚いメッキ面となり溶電圧 4V 以上上のときは電流密度の増加に伴い黒色化の傾向がみられる。又分極作用も電流密度の増大により発生度を増し陽極溶解は防げられ難く管理にも難を來すこととなる。故に所要電流密度の大なる場合には必然的に液中の錫含量を大とする必要があり、電流密度と錫含量との間に何れ一定の関係が存在するものと想される。

今溶電圧上界に伴う電流密度の増加と光沢度の関係を示すと第4図の如くである。

第 4 図

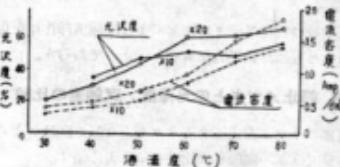


図より明らかな如く×10及び×20の低濃度浴の場合には 2.5～3V を限度として光沢度は電流密度の増大に伴い急速な低下を示した。然し×20 の比較的高濃度浴の場合には電流密度の増加による光沢度の変化は殆んどみられず電流密度大なる場合の濃度上昇の必要が自ら示されている。故に一般に使用される 20 前後の濃度浴の場合には 2.5～3V の溶電圧が望ましく電流密度は 1.2～1.5Amp./dm² に於て良好メッキが得られる。

#### VI 溫度範囲

アルカリ性浴組成の場合は温度は溶電圧を低下させるためにも又平滑な析出物を得るためにも出来得る限り高温が望まれる。然し他方空気中の  $\text{CO}_2$  の吸收による液中にある  $\text{NaOH}$  の反応速度が大となり炭酸ソーダ並に不溶性錫塩の生成が增大される傾向にあるため最適温度範囲としては 60～70°C が適当と考える。而してこの浴組成の差異による光沢度並に電流密度の変化をみると第5図の如くになる。(溶電圧 3V)

第 5 図



・浴組成の低下は所要電流密度の不足のため良好メッキは望めず、又電解電位の上昇をもたらし分極生成を促進させることになり充分注意する必要がある。

#### VII 液の老化現象並に管理

メッキ液の老化に関して考慮される点はアルカリ不足によつて生ずる陽極溶解能の減退のため並に  $\text{CO}_2$  の吸收による不溶性錫塩生成のための錫塩の不足である。今新液の補充を全然しない浴のメッキ回数による老化現象

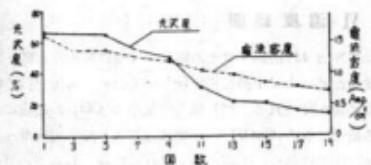
を示すと第6図の通りとなる。芯に用いたメツキ液濃度は、10%で浴温 65°C に於て1回当たり20分のメツキを施したものである。

故に浴の管理に際しては陽極溶解を促進し不溶性錫塩の生成を抑制するため液中の NaOH 含有量を充分大とすれば相当長期に亘り浴の使用が可能となる。然し前述の如く NaOH の過剰は限界陽極電流密度を無用に高める結果となり海綿状の析出物を生成し易いため浴温、電流密度の適切な維持に注意を払う必要がある。

尚陽極が清浄なときは錫塩の添加のみにて老化の抑制はなされが、錫塩の添加よりもアルカリの補充を適時に行うことにより突然に錫塩の低下を防止するのが適切と考えられる。

ゼラチンの添加は分極の生成を抑制し光沢度の上昇に寄與するもので、特に光沢度の低下をみたときにゼラチンの補充を行うのは極めて有効なものと思われる。

第 6 図



メツキ浴の濃度は必要なく浴の調整も極めて安価にならざるため特に回収を考慮する必要はないが、底部に不溶性の膜を生ずることがあるため上澄液を適時汲み出し底部沈澱物の除去に務めることは有効なる手段と考えられる。

又少量の青化ソーダの添加により陽極清浄作用を促進することも甚だ効果的なものと云えるであろう。

#### Ⅳ 静止メツキとの光澤度、腐蝕率の比較

従来のネット方式によるメツキ上り品と回転による場合の光沢度並に腐蝕率の比較を第1表に示す。

第 1 表

	ネット方式	回転方式
光沢度 (%)	52.7	55.2
腐蝕率 (%)	0.49	0.65

芯に腐蝕溶液としては 10% NaCl 水を用い、7 日間浸漬後の腐蝕減耗量を測定したので、静止、回転の各メツキ条件を示すと第2表の通りである。

第 2 表

	浴 温 度 (°C)	浴 電 壓 (V)	C. D. (Amp/dm²)	時 間 (min)
ネット方式	67	1.5	1.1	40
回転方式	65	2.5	1.3	15

第1表よりみられる如く回転による場合はネット方式に比し幾分光沢度の向上は得られたが腐蝕率は稍々増大した。この腐蝕率の増加は短時間に電解を終つたことに起因するものと思われるも、回転による場合の一電解の良好なる点より回転数の低下 (15~20回/分) によりかかる難点の解消も可能と考えられる。

#### Ⅴ 総 言

以上の実験及び考察より回転による錫メツキ法を要約すると大略次の如くになる。

- 1) 小物えの適用に際しては従来のネット方式に比し能率的で多量生産に適したものと云い得る。
- 2) 液組成は次の配合比前後で一概良好なメツキが得られた。 $\text{NaOH } 12\text{g/l}, \text{SnCl}_2 \cdot 8\text{g/l}, \text{ゼラチン } 5\text{g/l}$ 。
- 3) 浴電圧は 2.5~3V に保つ場合に良好な析出物がみられ、電流密度は  $1.2 \sim 1.5 \text{Amp/dm}^2$  のときに良好メツキが得られる。
- 4) 温度範囲は  $60 \sim 70^\circ\text{C}$  が最も適当で、高温になると浴の弊害は余りみられないが、温度の低下には極力留意する必要がある。
- 5) 浴の老化防止のためには NaOH の補充を特に主張とし、液中のアルカリ含量を常に充分に保つ様留意する。老化液の再生については特別に注意を払う必要はない。
- 6) 回転によるときは静止の場合に比し電解時間短縮のため稍々腐蝕率が増大したが、回転速度の低下により防止出来るものと思う。

終りに当り以上上の実験に終始御熱心に御協力を賜つた東洋精工株式会社に対し深甚なる謝意を表するものである。

## 金切鋸刃の研究(第2報)

佐久間 安正  
久村 正子

### I 緒 言

切断工具としての金切鋸刃が具備しなければならない条件は切味及び耐久力で、之を材料的に見ると、先づその刃先が、被切断物を切るに足る十分な硬度を有する事と、使用中に簡単に折れないだけの韌性を有する事である。勿論此のような点は今まで十分研究された事であろうとは思うが、從来の鋸刃の最大の欠点は折れ易い事であった。此の点に着目して仁方の梶山氏は数年前、金切鋸刃の高周波表面焼入法を完成され、一連第二の折れ易いと云う欠点は解消された。然しそにも未だ研究の余地があると思われる所以研究に着手したわけであるが、その前提として縣外歴社の鋸刃について若干調査をしたので、本報告に於てはその一部について述べる。

### II 供試材および実験方法

#### 1. 供試材

供試材は縣外二社(A及びB)と、米国 LENOX 製の10吋手鋸刃で、A社は高炭素鋼製であるが、他はタンゲステン——クローム鋼製で、JISの特殊工具鋼7種又は之に類するものである。

測定は鋸刃中央部横断面及び上、下端から 50mm の位置について、刃先から背部にかけて 4 クロ硬度計を使用して硬度分布を測定した。

之を折り曲げて見ると、A社のものは刃部と背部にだけ焼が入り、B社のものは全面焼入で均一且微細な破面をしていた。LENOX 製は刃部にだけ焼が入っている。

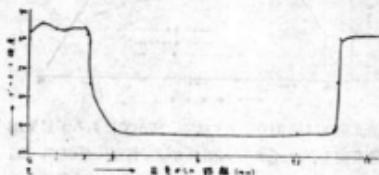
### III 実験結果とその考察

#### 1. “A 社” 製

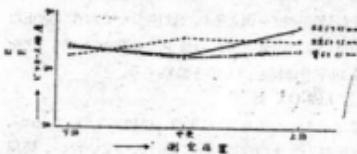
第1図は鋸刃の両端から夫々 50mm の位置および中央部について、刃先より 0.1mm および 0.5mm 部に背部から 0.1mm の位置について、硬度を測定した結果である。第1図に示す通り此の製品の両端が硬化しているのは、梶山と同様此の社も高周波焼入法を採用しているのである。

刃先硬度が少し低下しているのは焼戻の影響と考える。

第1図 A社製品中央部横断面硬度分布



第2図 A社製品の断面硬度分布



が、長さの方向に見て行くと第2図の通り刃先の硬度は鋸刃の中央部が最も低く、刃の根元(刃先から 0.5mm の位置)では逆に中央部が最も硬くなっている。

一般にタンゲステン——クローム鋼は焼入温度が高くなると、残留オーステナイトが増加するに従って硬度が低下したり、油冷の場合に最高硬度を與える焼入温度は 850°C の或は 830~840°C<sup>o</sup> と記載されている。鋸刃の高周波焼入の場合は、先づ中央部(軸にその刃先)が最も高温になり、最初に焼入される(横方向の焼入であるから)下端および上端が、その順序に加熱温度が低くなる傾向がある。従つて中央部刃先は最も過熱される爲、オーステナイトの残存量が多くなつて、硬度は却つて低下するわけである。本鋸刃の場合、背部も比較的高温に加熱されている様に考えられる。

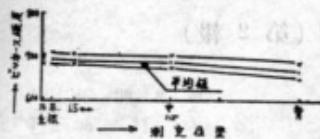
焼戻は比較的低温で行われている様である。

#### 2. B 社 製

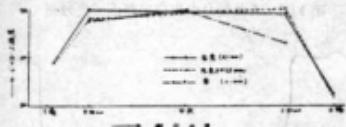
硬度分布図は第3図および第4図の通りで、普通の電気炉加熱或は直電式加熱方法によつたものであると思ふ。

組織は緻密で均一であり、細かい球状セメントタイトが全面に散在しており、焼純焼入共に極めて適正である。

第3図 B社製品中央部横断面硬度分布



第4図 B社製品の横断面硬度分布



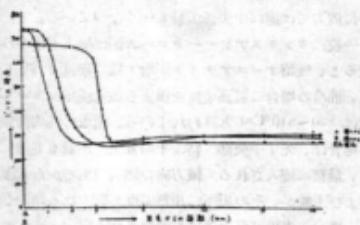
横断面硬度は第3図に示す様に、僅かではあるが最外端が最も硬く、だらかな勾配をもつて背面部に至っている。

本実験の場合、此の簡単な結果だけから焼入条件を予想する事は困難であるが、恐らくオーステナイトが殆んど残留しない様な 800~850°C 位から焼入しゆゆみ、細い刃先が最高硬度を與える様な状態にしておき（適正な焼入温度の保持は刃口における減少にも役立つ）、之を 200°C 以下で焼戻したものと推察する。

### 3. LENOX 製

結果は第5図の通りで、刃先側には焼け入つているが、背部は焼純のままの状態で全く焼け入つていない。焼戻は施してある様だ。

第5図 LENOX 製品の中央部横断面硬度分布



要するに刃部だけ急速加熱焼入したもので、鋼背部の着色が加熱中熱の傳導によって該部が加熱され、耐化被膜を生成してその色を呈するに至つたものと思う。

加熱方法は高周波加熱或は火炎加熱によるもので、両端の焼成状況から見ると高周波加熱のようでもあるが、若し火炎焼入であれば強力な焰によつて加熱されたもので、一定の造り装置付のものであるに違いない。

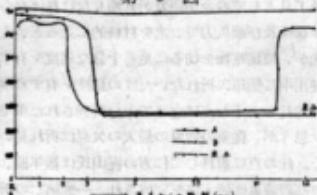
例えば筆者がガス吹管によつて刃先部を加熱し、鋼方向に水槽中へ徐々に落下させた場合（A）および鋼にして加熱した後、刃先だけ水に浸漬焼入したもの（B）に

ついで、同種の測定をした結果は第5図に併記してある通りである。すなわち火焰が弱い為、熱損失が多く硬化深度も浅く且又焼戻が施していない為、刃先の硬度が比較的高くなつてゐるが、略々 LENOX と同様な傾向を現わしている。然し要するに、此の何れかはわからないが、高周波加熱又は火炎加熱焼入の何れかではある。

### 4. 三社製品の比較

以上の三社製品の中央部横断面硬度分布を比較すると第6図の通りである。

第6図



刃先の硬度は B が最高で、焼入方法は普通の全面加熱焼入であり、A は高周波焼入で、LENOX は高周波又は火炎焼入である。

以上三方法のどれが最優として最も効果的な処理方法であるかと云う点に関しては、作業能率、コスト面更にその方法で焼入れた場合の刃先硬度、彌性がどうであるか等々、色々条件も多いので一概には言えない。

### IV 緒 言

三種の手鋸刃について、主として硬度測定によつて比較した結果は次の通りである。

1. A社製品は高周波焼入によるもので、硬化部の内では最も大切な中央部刃先の硬度が、最も低いと云う欠点を有している。

2. B社製品は普通の焼入方法によつたもので、組織は見事であり刃先硬度も最も高い。

3. 米国の LENOX 製品は刃先側だけを高周波又は火炎焼入したもので、背部には全然焼け入つていない。

筆者等は耐久鋸刃の改良研究を繰り返し、二三の成果を得、之を製品にも適用してゐるが、未だ発表の機会を得ないので今回は省略する。

最後に本実験に關し、試料の提供を戴いた梶山日露氏に感謝する。

### 文 献

- 1) 村上：特許録、(昭14), 390, 394
- 2) 山田・梶山：金屬学会誌、B 14 (昭25), 47
- 3) 石田・川口：鉄と鋼、28 (昭17), 1083
- 4) A. Pömp.A. Kirsch : Archiv. Eisenhüttenwesen, 20 (1949), 7~8, 255~262
- 5) 佐久間：未発表
- 6) 小柴・田中：金屬学会誌、B 15 (昭26), 581

# 硫酸津の脱銅

 日下和治  
 横田義雄

## I まえがき

中国地区には硫酸津が毎年多量に生産される。其の一部は製鉄所での高炉原料として利用されて居るが、銅と硫黄が多い為其の利用は制限されて居る。

筆者等は前報告(実試 No. 4 1953)に硫酸津の脱銅とスボンチ鉄の試験に就いて述べ、且つ強造に於ける硫酸津から鉄を造る新方法を紹介した。

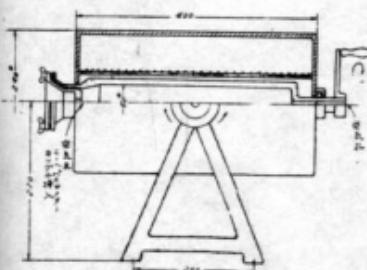
今回は其の後當試験場で前報告より稍々大きい仕掛けでの焙燒乃至酸化試験を行つた結果を述べる。

## II 実験装置と原料

図に示す様な回轉式電気炉を製作して実験を繰返しした。

この炉は

- (1) 電気容量 2kw
- (2) 燃料供給 = クロム錠
- (3) 炉体は鋸鉄製管状回轉式



第 1 表 (A 試料の結果)

No.	礦石量 (g)	添加物 %	温度×時間	冷却法	浸出液	処理後 %			
						Fe	Cu	S	C
a) 硫化焙燒	1.000	0	550±10°C × 2	空冷	水 2L	66.05	0.22	0.14	—
b) 酸硫化焙燒	900	黄鐵礦 4%	—	—	水 1.8L	65.69	0.18	0.47	—
c) 還元焙燒	900	C 15%	600±10°C × 2	炉冷	10% NNO <sub>2</sub> 1.8L	64.17	0.07	0.30	5.0

[a] 内部容量は硫酸津約 1kg

原料は前回報告の通り神島化工場より購入した約5tの中より採取し硫黄の含有量の違う A, B 2 種に就いて実験した。

## III 研究の分類

a) 硫化焙燒後水洗する方法

— 20 Mesh の粉末試料を鋸鉄管に入れ、空気孔 2ヶを開放し 15 分毎に徐々に 1 回轉し 550±10°C で 2 時間酸化焙燒し水洗す。

b) 硫酸化焙燒後水洗する方法

硫酸化焙燒をする爲、粉末原礦の外に新しく黄鐵礦粉を混合し、上の方法と同様に実験した。

c) 還元焙燒後硝酸洗する方法

粉末試料へ C を混合し、空気孔 1 個を開放し 30 分毎に 1 回轉し 2 時間加熱し、冷却後磁選した後精礦を濃稀硝酸につけ約 2 時間保つた後、24 時間放置し水及石灰水で洗濯す。

## IV 研究結果

A) 硫黄の少き試料に就いて

原料硫酸津の分析結果は、Fe 65.83%、Cu 0.28%、S 0.27% で上記 a, b, c の夫々異つた方法で処理した結果は(第1表)

B) 硫黄の多き試料

原料は Fe 65.14%、Cu 0.16%、S 1.18% で同様 3 つの異なる方法で処理した結果は(第2表)

以上の実験より

(1) 酸化焙燒又は硫酸化焙燒共に脱銅率は良くない。

第 2 表 (B試料の結果)

No.	礦石量 (g)	添加物 %	温度×時間	冷却法	浸出法	処理後 %		
						Fe	Cu	S
a) 酸化焙燒	500	0	550±10°C×2	空冷	水 1L	62.87	0.11	0.48
b) 硫酸化焙燒	500	黄鉄礦 3%	700±10°C×2	空冷	水 1L	64.87	0.16	1.73
c) 還元焙燒	500	C 10%	600±10°C×2	空冷	5%HNO <sub>3</sub> 1L	63.26	0.06	0.75

(2) 還元焙燒後稀硝酸で浸出したものは、硫黄の量は低下しないが、脱銅率が甚だ良い。

[附記] 本法は昭和28-5403号として特許されたが実用化に至る迄はなお若干の研究が必要と思はれる。

## 文 載 史 文

吳工試報告 No.4-1953

1) 硫酸浴からスボンチ鉄の試製

2) 硫酸浴からの特殊製鉄法

## 近々実用化

### 新規一連の高炉炉内操作法

新規一連の高炉炉内操作法

新規一連の高炉炉内操作法

新規一連の高炉炉内操作法

新規一連の高炉炉内操作法

新規一連の高炉炉内操作法

新規一連の高炉炉内操作法

新規一連の高炉炉内操作法

## 実験成績

### 新規一連の高炉炉内操作法

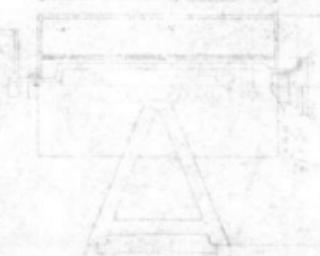


図2-1-A

| 炉内操作 |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
| 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
| 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |

## 重油炉の使用に関する二、三の実験

石田 節  
構田 正雄

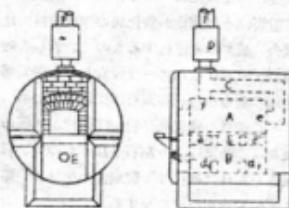
### I 緒 言

当試験場に於ては従来電気炉を用いて、澱炭、焼純および焼成等の熱処理作業を行なつて居たが、一昨年重油加熱炉を新設したので大物部品の熱処理作業も出来る様になつた。しかし電気炉と重油炉とでは加熱状態が可なり相違するので、重油炉を使用するにあたり一層その影響を予知する爲、重油炉に於ける融解、脱炭現象及び澱炭作業等について二、三の実験を行なつて見た。尚第一回実験の結果炉内の温度分布に欠点が認められたので、炉の一部を改造し、之について更に第二回目の実験を行なつた。

### II 重油炉の構造

炉の構造は第1図に示す通りで、1HPの送風機による

第1図 重油炉の構造



送風によつて、重油を噴霧状態とし、炉前壁下部の 100 mmφ の E 孔より燃焼室 B に噴入させる。点火された噴流は B 室内の壁 d<sub>1</sub> (壁 d<sub>2</sub> は第1回実験時新設したものである) 並に換気孔にあり左右壁上の六個の通路 (a, a', b, b', c, c') を通つて、加熱室 A に入る。加熱室 A に入つた火炎は一部奥壁中央の e 孔より炉上の C 室に入り、その余熱によつて炉の天井を加熱し煙突 F に行く。尚 A 室前方の天井の f 孔より直接換気を行く様になつて居る。D は排気の熱を利用した送風空気の予熱室である。加熱室 A は 370 (高) × 380 (巾) × 820 (奥行) mm で正面入口は 300 (高) × 355 (巾) mm である。炉は薄鉄板で外装してあり、外径は 1160 mm である。

### III 第一回実験

#### 1 炉内の温度分布

炉内の温度を保持するのに電気炉では甚だ簡単であるが、重油炉に於ては相当困難を感じる。すなわち重油バルブ並に送風バルブをよく短時間毎に調節することが必要で、±10°C の範囲に炉温を保持するには、作業員が温度計を見ながら蒸留バルブの調節を行なわねばならない。実際現場で作業を行う場合には±15°C 程度の誤差は生じる可能性がある。これは炉内のある一定位置に於ける温度の測定であるが、更に炉内の温度分布も電気炉のそれと比較して非常に温度均配が急である。このように炉内の温度が常に微動して居る爲温度の正確な測定は困難を感じるが、炉内温度測定の一例を上げて見ると、例えば炉の中心線上炉床より 15cm 高い場所で炉間内壁より 45cm の場所の温度を 900°C に保ち、その温度を保ちつゝ一時間経過した後、炉の奥壁附近を測定すると 900+ (30~40) °C、炉間内壁より 15cm の位置で 900- (120~130) °C 位となり炉内の前後の温度勾配は非常に急な事が知れる。又横方向について見ると、炉間内壁より 45cm の左右の壁では下に火炎噴出孔がある爲、中心部が 900°C であるのに對して 900+ (20~30) °C であつた。このように炉内温度分布は相当不均一であり、又作業員も重油炉の運転に不慣れと云う条件で、第一回の実験を行なつたので、以下に述べる実験温度も本當の正確さはないが、一連実験を行う上から指定した温度であつて±10°C 位の誤差はあるものと考えられる。

#### 2 澱炭実験

##### a 澱炭条件

材質 約 0.2% C の軟鉄棒

澱炭温度 900°C

澱炭剤 木炭 80%、炭酸バリウム 15%、炭酸ソーダ 5%、

諸官で述べたように実験作業を行う場合の影響を調べる爲依頼作業を行なう時に 100mm×(長さ 400, 500mm) の 2 種のケースの中に上記試料を澱炭作業品と共にケースの底部、中央部、上部に入れて澱炭を行なつた。

第 1 表

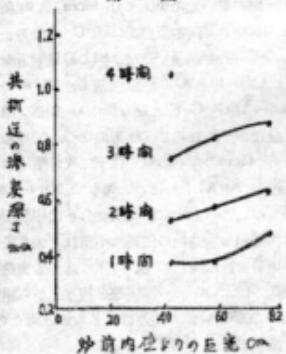
試料	滲炭時間	炉内位置	ケース内位置	共析組織の深さ	最外炭素量	網状セメントタイト深さ	内部炭素量
1	1 時間	76 cm	底 部	0.45~0.5mm	1.1~1.2%	0.25~0.3 mm	0.2 %
2	1 タ	59 タ	中央 部	0.55~0.4 タ	1.1~1.2 タ	0.2~0.25 タ	タ
3	1 タ	42 タ	口 部	0.35~0.4 タ	1.0~1.1 タ	0.1~0.15 タ	タ
4	2 タ	76 タ	底 部	0.6~0.65 タ	1.0~1.1 タ	0.1 以下 タ	0.25 タ
5	2 タ	59 タ	中央 部	0.55~0.6 タ	1.0~1.1 タ	0.1 以下 タ	0.25 タ
6	2 タ	42 タ	口 部	0.5~0.55 タ	1.0~1.1 タ	0.1 以下 タ	0.25 タ
7	3 タ	76 タ	底 部	0.85~0.9 タ	1.1~1.2 タ	0.35~0.4 タ	0.4 タ
8	3 タ	59 タ	中央 部	0.8~0.85 タ	1.1~1.2 タ	0.30~0.35 タ	0.4 タ
9	3 タ	42 タ	口 部	0.7~0.75 タ	1.0~1.1 タ	0.25~0.3 タ	0.4 タ
10	4 タ	42 タ	中央 部	1.0~1.1 タ	1.2% 以上	0.5~0.6 タ	—

## b 滲炭結果

滲炭結果は第1表に示す通りである。第1表中炉内の位置は、炉中心線上の炉内距離よりの距離で、試料の置いてある位置を示す。奥壁は82cmの位置である。試料10は500mm×100mmで、他の試料は400mm×100mmのケースで実験した。

第2図は炉内の試料の位置および時間と滲炭深さ(共析組織約0.85Cの深さ)との関係を示したものである。

第2図



同図の滲炭深さの増加曲線より、温度測定結果と同様炉の奥に行く程、温度の高い事が想像される。又滲炭の深さは時間に比例して深くなつて居り、從来当試験場で電気炉を用いて滲炭作業をした場合の滲炭深さ及び時間の関係とはほとんど同様の結果を示して居る。最外層の炭素量などの試料も1.2%以上にはなつて居り炭素量も時間と共に増加して居る。試料中心部は滲炭時間が1時間までは変化ないが、2時間になると少し炭素量が増し、3時間では0.4%近くなるので試料の径が3/8"程度で

は3時間以上滲炭を行うと焼入の内部まで硬化する事になり、小試料で内部の炭素を據る場合は滲炭層を厚くしようとして長時間滲炭はしない方がよい。

## 3 酸化脱炭実験

此の実験では重油炉内に於て、高炭素鋼を加熱した場合の酸化脱炭の状況を調べて見た。普通酸化剤は三層よりなり外層は滑らかで大塊状をなす  $Fe_2O_3$  で、中間層は結晶質の  $Fe_3O_4$  となり両層と共に焼附面は黑硝子のそれに酷似して居る。内層はその外貌が微細な完全立方体よりなる多孔質で龍頭の  $FeO$  よりなつて居る。鋼材は酸化を受けると酸化皮を造り、同時に脱炭もする事があるが、脱炭はその速度が酸化皮の生成速度に比べて、大きな場合に於てのみ進行するもので、若しも酸化皮の形成が脱炭より遅かなければ一度脱炭しても脱炭部分は直ちに酸化皮に覆るから、脱炭層は出現しない事になる。かくのごとく鋼材の酸化及び脱炭は鋼材が同種の場合には、温度並に雰囲気により左右されるもので、雰囲気が酸化性気体であれば酸化並に脱炭作用を呈し、還元性気体であれば脱操作用だけを呈する。

## a 実験条件

試料：鍛を製作する際鍛鋼の焼成時の脱炭が問題となる事が多いので、1.2~1.3%Cの鍛工鍛材(圧延材、硬度30~45RC)を使用した。

加热条件：酸化脱炭の影響を強くする爲、普通焼純温度より温度を高めて900°C 2時間加熱とし、試料はケースに封入せず、露出の盛炉内の適当な位置に放置した。

## b 実験結果

実験結果は第2表に示す通りで、表中炉内位置は炉中心線上の炉内距離よりの距離、脱炭組織はフェライトの形態を示す。焼附に試料を据いた場合をAとし炉床より15cm高い位置に置いたものをBとする。又板厚は鍛

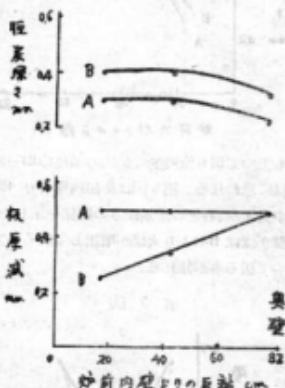
化膜をとりさつた後の試料と始めの試料の厚さとの差を測定したものであるが、この場合試料の表面は非常に凹凸があり、此の板厚減の寸法をそのまま酸化膜の量と考える事は困難で、この数値は酸化程度を比較する一應の目安とした。

第2表

試料炉内位置	板厚減	脱炭深さ	硬度	R <sub>n</sub>	脱炭組織
1 -79Acm	約0.5 mm	0.25 mm	92~93		電光型
2 42A	約	0.3	93~94		約
3 17A	約	0.3	95~96		粒状型
4 79B	約	0.1~0.35	91~92		電光型
5 42B	約0.35	0.4	93~94		約
6 17B	約0.25	0.4	93~94		粒状型

第3図は炉内の位置と板厚減率に脱炭深さの関係を示したものである。この図より炉床より15cm高い位置Bでは奥に行く程酸化鉄は厚く炉床では酸化鉄の厚さにはほとんど差がないが、Bの値よりは高くなつて居る。すなわち炉内の温度は炉床が高く、Bの位置では奥が高く前

第3図



に出る程炉床温度より低い事が考えられる。これは炉内の温度測定結果と一致して居る。又酸化鉄の厚い程すなわち板厚減の大なる程脱炭深さは薄く、板厚減の少い程脱炭深さは大である。実際に工場で鋼鉄を焼純する時大部分は擇のままで行なつてゐるが長時間の焼純でも比較的脱炭層が少いのは、実際は脱炭層の厚さは深いはずであるが酸化鉄になつて脱炭層の一部がとり去られる爲であろう。これ等のことから前項述べた事柄に一致し

て居る。

たゞ炉床の試料Aの内、炉底の試料1が試料2, 3と板厚減は同じで脱炭深さは薄くなつて居るのは板厚減りの測定方法がまざい爲1, 2, 3, と同じ値が出ているが実際は1が最も酸化減りしているのではないかと考えられる。

又脱炭組織のフェライトの形狀を見ると、試料1, 2及び4, 5ではフェライトが表面にある程度塊状をなし、一部電光型に内部に侵入して居る。3, 6は普通低炭素鋼をオーステナイト界域から徐冷した場合の組織に似て居る。この脱炭組織の差異は〔脱炭力〕と〔オーステナイト中の炭素の拡散力〕の大小關係によつて生ずるもので、すなわち〔脱炭力〕オーステナイト中の炭素の拡散力の場合には脱炭により鋼材の表面の炭素量が下つても、内部よりの拡散力が小なる故表面に於けるオーステナイトの炭素量は下り遅る間に高濃度に於て地鉄を析出する様になり、脱炭するにつれて地鉄層が鋼材の表面に現われる。又〔脱炭力 < オーステナイト中の炭素の拡散力〕の場合は鋼材の表面の炭素量が下つても内部より炭素が拡散してくるのが脱炭速度より早いので、脱炭は地鉄層を生ずる事なく、内部のオーステナイト相の炭素量が減少する事になり、温度が下り始めてA<sub>3</sub>変態点にぶつつかつた時始めて地鉄を析出し、次いで共析変化をするので普通の低炭素型の組織をするものと考えられる。

試料1, 2及び4, 5の位置では前者、試料3および6では後者の場合に似て居ると考えられる。試料3の位置は炉内でも最火炎のあたりにくい所で、すなはち脱炭力の弱い所であり試料6は炉内でも最も温度の低い所である。すなわちこの実験結果の示す通り脱炭及び酸化は加热温度とその雰囲気による影響が大きく、この条件の相違によつて、試料3及び6の脱炭組織が他の位置の試料と異つて地鉄層を生じなかつたものと思われる。

第3表は同一鋼材を800°で1時間重油炉内で焼純したものの結果表で試料1は本炭鉄と共にケース内に入れられたものの試料2は擇で焼純を行なつたものである。内部組織は共に球状化組織で試料1の方はケース内にあつたため試料がその温度になるのに時間を要し結局は加熱時間が不足したため硬度が試料2より高くなつたのである。

第3表

試料	板厚減	脱炭深さ	脱炭組織	硬度 R <sub>n</sub>
1	0	0.05 mm	粒状型	97~98
2	0.2 mm	0.25 mm	粒状型	90~91

## IV 第二回実験

### 1 炉の改造

第一回実験の結果、炉床の温度が高く、又炉床より15cm上つた所では奥の方方が温度が高く、炉前にゆくにつれて温度勾配は急であると云う結果を得た。これは火焔が燃焼室Bから加熱室Aに炉奥より入つて居り、又炉床の温度が高い事は大焰がすべて燃焼室Bの天井すなわちA室の底を通じて加熱室Aに入つてゐる爲、火焔はB室内よりA室に充分噴出されて居らざるが可なりB室の温度上界に消費されている様に思われる。そこでB室内に第1図に示す様に壁d<sub>1</sub>の前に壁d<sub>2</sub>を作り、E点より入つた火焔がd<sub>1</sub> d<sub>2</sub>壁及び窓間にあたつて、A室にむらなく入る様に炉を改進して第二回実験を行なつた。

炉内の温度測定は第1回と同様炉の中心線上の炉床より15cm高い場所で炉内壁より45cmの場所の場所を900°Cに一時間保つた後測定すると、炉奥部附近で900°C(10~20°C)前壁より15cm内側で900°C~(80~100°C)でd<sub>2</sub>壁のなかつた時の温度勾配状態となり炉の中央部の最高温度を示し、炉内の温度差も前に比べて小さくなつた。

### 2 滲炭実験

材 質 約0.2%Cの4/8φの軟鋼棒

滲炭温度 900°C 2時間

滲炭剤 第1回実験と同じ

試料 11, 12, 13, は500mm×4φのケースの底部、中央部、入口部に3φ×350mmの品物と一緒に入れ、その他の試料は100mm×1φのケースに単独に入れて滲炭を行なつた。

滲炭結果

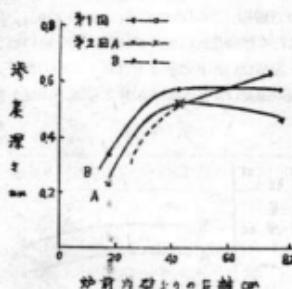
第4表

試料	炉内位置	共折迄の深さ	最外炭素量	鋼質セメントタイト	深さ
11	76 cm	0.5~0.55 mm	1.1~1.2%	0.25~0.3 mm	
12	52 φ	0.55~0.6 φ	1.1~1.2 φ	0.2~0.25 φ	
13	27 φ	0.4~0.45 φ	0.8~0.9 φ	鋼質なし	
14	17B φ	0.3~0.35 φ	1.1~1.2 φ	0.15~0.2 mm	
15	42B φ	0.55~0.6 φ	1.2 以上 φ	0.25~0.3 φ	
16	79B φ	0.55~0.6 φ	1.2 以上 φ	0.25~0.3 φ	
17	17A φ	0.2~0.25 φ	0.8~0.9 φ	鋼質なし	
18	42A φ	0.5~0.55 φ	1.1~1.2 φ	0.2~0.25 mm	
19	79A φ	0.45~0.50 φ	1.1~1.2 φ	0.25~0.3 φ	
20	42φ左壁 φ	0.65~0.7 φ	1.2 以上 φ	0.3~0.35 φ	
21	42φ右壁 φ	0.05~0.7 φ	1.2 以上 φ	0.35~0.4 φ	

第4表は第2回滲炭実験の結果を示す。第4表中試料20, 21は炉内壁より42cmの位置の左右壁の附近十なはちB室より火焔がA室に入る孔bの附近に置いたものである。内部炭素量はほとんど増加して居ない。

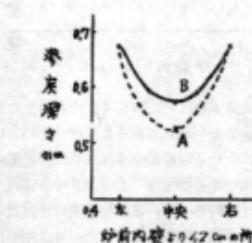
第4図は第一回実験の400mm×4φのケースに入れた試料と第二回実験100mm×1φのケースに入れた試料の炉内位置による滲炭の深さを比較した図である。この図より炉内の温度の勾配を滲炭深さより推定すると第一回は炉奥が最高であつたのに對し第二回実験では炉の中央部が最高となり、又炉床の温度より15cm高い位置の温度が高くなつて居り、前回の逆となつて居り温度測定と合致して居る。これはd<sub>2</sub>壁を新設した爲、火焔がB室よりA室に充分噴入し天井にあたつて上方より炉内を加熱する様になつたものと考えられる。更に炉の前方

第4図



の温度も上つて居り全般的に炉内の温度の均一度を増して来た様に思われる。第5図は炉内壁より42cmの所の炉の中央と左、右との滲炭深さの関係を示したもので、左右の壁はB室より火焔が噴出して居るので温度も高くなつて居る事が知れる。

第5図



3 酸化脱炭実験

酸化、脱炭を生ずる原因の一つとして考えられるのは炉内の雰囲気であるので第二回実験に当つて先づ排煙の分析を行なつて見た。その結果を第5表に示す。かくのごとき排煙ガス組成の時は G. Tamman の研究結果<sup>2)</sup>。

第5表

ガス種類	CO <sub>2</sub> %	O <sub>2</sub> %	CO%
炉が900°Cに昇温する迄	10.2	6.1	0
炉が900°Cになつた後 a.	9.0	7.4	0
b.	9.2	7.1	0

より空気率 $\phi$ は約1.3にあたり過剰燃焼で炉内は酸化性気層となり、この雰囲気では鋼材に対し酸化及び脱炭の作用をする。

#### a 実験条件

試料及び実験温度、時間は第1回と同じ。

#### b 実験結果

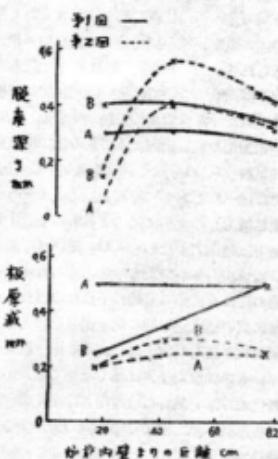
実験結果は第6表に示す通りで、表中の炉内位置等の

第6表

試料	炉内位置	板厚減	脱炭深さ	硬度R <sub>H</sub>	脱炭組織
7	79A cm	0.25 mm	0.3 mm	90~91	粒状型
8	42A	0.25	0.4	92~93	タ
9	17A	0.2	0.05	95~96	タ
10	79B	0.25	0.4	92~93	タ
11	42B	0.3	0.55	92~93	タ
12	17B	0.2	0.15	95~96	タ
13	42左壁	0.3	0.6	90~91	電光型
14	42右壁	0.3	0.6	90~91	タ

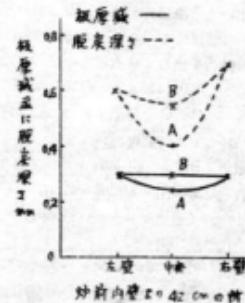
話は第一回実験と同様である。第6項は脱炭深さ及び酸化板厚減りの炉内位置との関係を示したもので、第一回第二回実験結果も併記した。すなはち酸化板厚減りについては第一回実験に比べて第二回実験は全般的に少くなつて居り、又炉床の試料Aと炉床より15cm高い位置の試料Bとの関係が逆になつて居る。又炉内の前後位置の関係について見ると、第一回実験では炉奥が最も板厚減りが大であつたが、第二回実験では炉の中央が最も板厚減りが多くなつて居る。脱炭深さは第一回実験では板厚減の値に大体逆比例して居たが、第二回実験では大体比例的である。たゞ錐形の第二回実験は第一回実験に比べ板厚減すなわち酸化鉄の生成量が小で、脱炭は誰に炉内前面をのぞくと大となり又両実験を較べて板厚減りの大きい場合には脱炭層は薄くなる傾向があるようである。

第6図



第7図は炉内壁より42cmの所の中央の試料と左右火炎噴出口附近の試料との板厚減及び脱炭深さを示したもので左右壁ぎはの試料は板厚減の寸法は中央とくらべてほぼ同じであるが脱炭深さは深くなつて居る。

第7図



又第6表中の脱炭組織は壁ぎはの火炎噴出口の試料のみが地鐵塊を表面に部分的に生じ、他の試料は普通低炭素鋼を徐冷した組織に似ていてこの差異の生ずる原因是前に述べている。

以上の結果から酸化脱炭に影響する炉内温度分布及び雰囲気について考えて見ると、温度分布は第二回実験では、d<sub>2</sub> 總を設けて火炎の加熱室Aへの噴入を助けた為、炉の中央が一番温度は高く大いで炉塊がすこし下り、炉

前では相当低下し炉床より高い位置の方が温度は上つて居り、板厚減の差が炉内位置によつてあまりなくなつて居る事は炉内の温度が第一回実験より相当均一化されたものと考えられる。

次に炉内の雰囲気について、これは第一回実験では、脱炭組織は炉前の試料だけが低炭素鋼鉄型で、他の試料は地鉄塊を持つ電光型の脱炭組織をして居て第二回実験では 6 試料共（試料 13, 14 を除く）地鉄塊を生じて居ない。これはすでに述べたごとく「脱炭力」と「オーステナイト中の炭素拡散力」の大小関係によるもので、すなわち第一回実験では酸化力すなわち  $\text{CO}_2$  及び  $\text{O}_2$  濃度が第二回実験に較べ相当多かつたものと考えられる。これは第一回実験の時は重油炉の運轉に不慣れの爲及び炉前の温度が非常に低い爲火壇を前に吹き出させ様として必要以上の空気を吹き込んだ爲と思われる。第一回実験では酸化法の厚いもの程脱炭深さは薄くなつて居たが第二回では逆に酸化法の厚い試料程脱炭深さは深くなつて居る。これは板厚減が第二回よりも第一回の方が多い、又脱炭組織が地鉄塊を生じて居ない事等より第二回実験での炉内の酸化力は第一回に較べずつと弱くなつて居る様に思われるが、酸化法が脱炭して行く部分を酸化して行く速度が遅い爲、酸化法もある程度生じ脱炭の深さも相当深くなつたものと考えられる。

## V 重油炉の運轉費用

重油炉を用いると加熱費が割に低廉ですむと想ひて云われて居るので、当場で  $900^{\circ}\text{C}$  4 時間脱炭作業を行なつた場合の運轉費を出して見ると次のとくである。

炉内容積  $380 \times 370 \times 800 = 110\text{t}$

炉使用条件  $900^{\circ}\text{C}$  迄昇温するのに約 3 時間  $900^{\circ}\text{C}$  で 4 時間保持

使用燃料量 B 重油 約 50t

使用燃料費  $2700\text{円} \times 50/200 = 675\text{円}$   
(重油 1 ドラム: 2700 円)

送風機電力代 約 70 円

運轉費  $675 + 70 = 745\text{円}$  となる。

この運轉費は炉内に入れる脱炭部品の量によつても変つて来るがこの場合、部品の大きさ  $100\text{mm} \varnothing \times 400\text{mm}$  のもの二本を同時に脱炭した場合である。

## 結 言

重油炉に於ける脱炭及び酸化脱炭状況調査したが、第一回実験によつて炉内状態が不満な事がわかつたので、燃焼室に壁を新設して炉内の状態を変化させた。すなわち第一回実験では炉内温度は炉底が最高で炉前に来るにつれて急激に低下し又炉の高位置では加熱室の炉床が最高で、炉床より  $15\text{cm}$  の位置では温度は下つて居たが、第二回実験では d<sub>2</sub> 壁を新設する事により、炉の中央が最高温度を示し、炉奥に向つてはほんのすこし下り気味で中央から前にかけての温度勾配は第一回より少しつと緩かとなつた。又炉床の温度より炉床より  $15\text{cm}$  高い位置の方が温度が高くなり全体的に壁を新設したため、初めよりは炉内温度は均一化された。又酸化法は第一回よりは第二回の方がずつと弱くなつて居るが、脱炭量は逆に少し増して居る。

この実験により、重油炉に於いて、火壇を噴出させる炉内構造のすこしの改造によつて炉内の温度分布及び雰囲気の状態を相当変化させる事が知れた。又燃焼室 B より加熱室 A に火壇が行く噴出口 a, a', b, b', c, c' を練瓦により適度に開閉する事によつても炉内温度分布を相当変化させる事も出来る。今後更に炉内温度を均一化するごとく炉を改善して行きたいと思う。

以上のとく、現場的な甚だ疎懶な実験で、炉内の作用について、これはまだ学問的に解明を要する点が多々あるが、現場で、重油炉を使用する上の参考にして戴きたいと思う。本報告作成にあたり色々と御助言を戴いた佐久間科長及びガス分析に協力された横田義雄氏に深甚なる謝意を捧げる。

## 参 考 文 献

- 1) 特利他著: 日本国鋼学会誌 6 (1942) 171
- 2) G. Tammann: Zanorg Chem. 111 (1920) 78, 123 (1922), 196; 124 (1922), 25; 128 (1923), 177, 148 (1925), 297; 156 (1926), 261

# 焼入用表面塗布剤の研究

## (第1報)

内藤達也  
佐久間安正

### I 緒言

工具の焼入に際し、その表面に塗布剤を施すと良く焼きが入るということは昔から知られているところである。これに関する報告は既にいくつあるが、その組成も種々であるが大体、粘土・砥の粉等の耐火物又は木炭末・黒鉛等を主体とし、これに青化カリ・黄血塩・硝石等の酸素含有物、小麦粉・糖蜜等の粘結剤、それに塗化アンモニウム・食鹽・重クロム酸カリ等を、單独に或は複合せして添加したものを使っている。

その目的はいろいろ考えられるが、まず加熱の際の酸化膜の防止があげられる。これは空気中加熱の場合、特に重大であるが、鉛浴加熱に於ても塗化アンモニウム等の消泡剤を用いるという報告もあるので、このねらいもあるかと思われる。

次に焼むらの防止である。即ち焼入に際して、品物の表面に蒸気膜が生じて冷却効果を減ずることを防止しようとするもので、このためには加熱に際して焼入せず、また焼入時の急冷によって剥離しない、即ち熱の急変に耐えることが必要で、耐火物を主体としたものがこれに当たる。

また、鉛浴加熱の場合は、鉛の付着防止ということがあるが、これには急速に耐え、鉛に侵されないということが必要で、木炭末を主体としたものが多く用いられている。

ここで注意すべきことは、單なる酸化膜の防止ならば、品物の表面を空気と隔離するだけで、その目的は達せられるのであるが、上記のように塗布剤中にCN或はCN化合物が大抵用いられている。この点からみて、どうしても塗炭或は塗炭化を目的としているように思える。

ところが工具鋼は概ね高炭素鋼であり、焼入の際の加熱温度は特別の場合を除き 850°C 位までであり、加熱時間も鉛浴であればせいぜい数分にすぎない。とすればこの温度・時間で單純な塗炭作用が行われるとはちよつと考えられない。しかし塗炭化ならありそうであり、

品物が焼入前に多少でも脱炭しているものなら、これを回復するということとも考えられる。

鋳の焼入に際しても、やはり此の種塗布剤を用いるのが普通であり、鋳工場には木炭末・食鹽・硝石等の混合粉末を使用し、両端間に味噌・食鹽・硝石等の混合物を塗布している。しかし、その詳細に関しては祕傳に纏められておらず、また中には木炭末に炭酸バリウムを加えたありふれた塗炭剤を使うものもあり、実際にどの程度の効果があるものか明らかでない。

筆者等は鋳に関する研究の一環として、塗布剤の各構成成分の役割を明らかにするとともに、あわせて最も安価かつ有効で、更に作業も容易な塗布剤を見出すため本実験に着手した。

本報告は鉛浴加熱中の脱炭の有無と塗炭、塗炭化及び脱炭層の回復について調べたものである。

### II 供試材及び実験方法

供試材は第1表に示すような組成及び性質を持つ丸棒で焼鍛を施したものである。長さはすべて 20mm に一定した。

第1表 供 試 材

記号	区分	直径 mm	炭素量 %	断面硬度 Hv	粗	細
A	軟 鋼	4.0	0.14	127	フェライト + パーライト	
B	共析鋼	4.5	0.76	144	球状セメントイト	
C	過共析鋼	5.0	1.31	177	球状セメントイト	

塗炭或いは塗炭化の媒剤としては青化カリ・黄血塩・炭酸バリウム・硝石を使用し、これ等を一種づつ加えた次の二通りの塗布剤を用いた。

1. 塗糊 1. 砂の粉 3. 小麦粉 0.5. 水 3.5
2. 塗糊 1. 木炭末 3. 小麦粉 1. 水 6

配合比(1)は重量比である。1は塗糊のみの効果を知るためにあり、2は木炭とのコンビネーションの効果を知るためにある。

第2表 鋼浴加熱後空冷した鉄鋼の硬度分布

試料 番号	加熱条件		表面硬度 Hv	断面硬度 Hv				
	温度°C	時間分		0.05 mm	0.1 mm	0.2 mm	0.3 mm	0.5 mm
1	800	3	255	217	232	227	222	224
2	850	10	274	253	256	257	260	258

塗布剤はそれぞれ十分乾燥し、青化カリ、黄血塩等は加熱により結晶水を除いておいた。

塗布に当つては塗剤を水に溶解して煮沸した後、砥の粉或いは木炭末と粘結剤としての小麥粉を所定量だけ加え、混練して泥状にしたものと試料に塗布乾燥した。

焼入加熱は鉛浴を用いた。

硬度の測定は磨石製作所製ミクロ硬度計によつた。

### Ⅲ 実験結果

#### 1. 鉛浴加熱による脱炭の有無

一連順序として、試料Cを使用して鉛浴加熱中の脱炭の有無をしらべた。

第2表に示す条件で加熱空冷したものの組織は、細かいパラライト地に球状セメントタイトが散在した普通の焼鍊組織で、断面硬度分布は表のとおりで、第2試料のように特に高温で長時間加熱したものでも、予想どおり脱炭の徴候は見られない。

以上のように焼入のための加熱中には、特別の場合を除きまでは脱炭はない。

#### 2. 脱炭に及ぼす炭酸或いは炭酸塗化剤の影響

##### 1. 炭酸バリウムの影響

炭酸バリウム 1. 木炭末 3. 小麥粉 1. 水 6

(以下すべて重量比) の割合で調製した塗布剤を施し、鉛浴中で加熱後空冷したものの硬度分布は第3表のとおりである。

すなわち加熱温度が高くなるにつれて表面硬度は多少増加するが、検査結果によつても脱炭層は見あたらない。

炭酸バリウムの脱炭促進力は、酸化脱炭剤に対しては

著しく弱く、しかも比較的低温で短時間の加熱では上記のとおり脱炭しないので、著しい脱炭によつて完全にフェライト化したものにこれを用いても、ほとんど脱炭効果は期待されず、この点からすると炭酸バリウムの使用は無意味である。

##### ii. 磨石の影響

硝石 1. 砥の粉 3. 小麥粉 0.5. 水 3.5 の割合の塗布剤を施して同様の実験を行つた場合の結果は第4表のとおりである。

これも温度が高くなり、加熱時間が長くなるとともに表面硬度は増加し、炭酸バリウムの場合よりも高いから或いは塗素の影響があるのかもしれないが、検査によるのみでは明らかでない。

第4表 磨石の影響

試料 番号	加熱条件		表面硬度 Hv	断面硬度 Hv	
	温度°C	時間分		0.025 mm	0.05 mm
9	800	3	208	131	134
13	800	20	204	142	131
14	770	3	178	146	142
15	830	3	160	135	150
16	870	3	210	162	145

まず磨石も炭酸バリウムの場合と同様に、直接の効果はないようである。

##### iii. 青化カリの影響

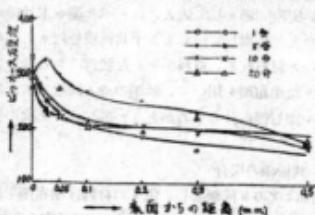
青化カリ 1. 砥の粉 3. 小麥粉 0.5. 水 3.5 の割合の塗布剤を使用した結果は第1. 第2図のとおりであ

第3表 炭酸バリウムの影響

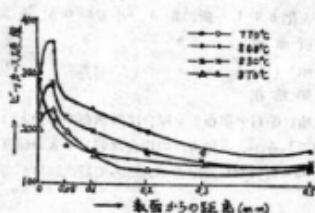
試料 番号	加熱条件		表面硬度 Hv	断面硬度 Hv					
	温度°C	時間分		0.025 mm	0.05 mm	0.1 mm	0.2 mm	0.3 mm	0.5 mm
3	800	3	153	144	160	156	163	164	142
4	800	20	126	98	101	103	109	121	115
5	830	3	125	114	108	110	123	133	136
6	870	3	177	142	120	121	142	138	129
7	905	3	177	172	156	135	129	141	137

る。

第1図 800°C 加熱の場合の加熱時間の影響



第2図 3分加熱の場合の加熱温度の影響



更にこの試料を鉛浴中で 800°C に 3 分加熱、水焼入したもののは硬度分布は第 5 表のとおりで滲炭焼化深度は 0.047mm である。

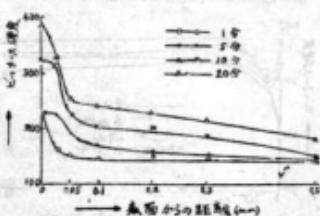
第5表 水焼入後の硬度分布

試料番号	表面硬度 Hv	断面硬度 Hv				
		0.025mm	0.05mm	0.1mm	0.2mm	0.3mm
27	679	478	185	143	145	151

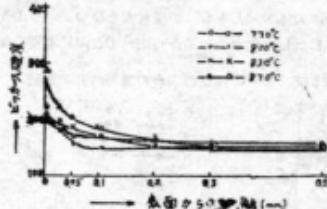
次に青化カリ 1、木炭末 3、小麦粉 1、水 6 の割合の塗布剤を用いた結果は第 3、第 4 図のとおりである。

青化カリを研の粉に加えた場合は、加熱温度が高くなり、時間が長くなるとともに滲炭焼化深度は深くなるが、焼純硬度は遅く低下し温度では 800°C、時間では 5 分加熱の場合に最高硬度が得られる。

第3図 800°C 加熱の場合の加熱時間の影響

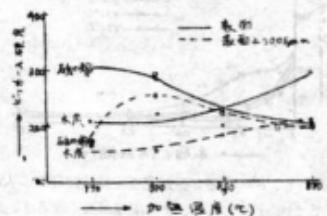


第4図 3分加熱の場合の加熱温度の影響



しかし本炭に加えた場合は加熱温度が高くなり、時間が長くなるとともに滲炭焼化深度が深くなることは同様であるが、この場合硬度も温度時間とともに高くなる傾向がある。最高硬度は 800°C 20 分加熱の場合に得られた。此の間の関係を図示すると第 5 図のとおりである。

第5図 3分加熱の場合の主剤の影響



一般に青化塩類による滲炭焼化効果は比較的低溫（800°C 位迄）では効果があるが、それより高溫では急激にその効果を失うものとされているのみ。

本実験は 770°C 以上の比較的高溫で行つたものであるが、処理時間が非常に短かいため、一過焼化ならびに滲炭の両作用が含まれていると解すべきであろう。

この場合決定的なことはいえないが、青化カリを底の粉に加えた塗布剤を施した場合は、窒化の影響が強くあらわれ、温度の上昇につれて拡散度は増して層は厚くなるが(?)、濃度は却つて減少し最高硬度が低下したと見られ(?)、木炭末に加えた場合は滲炭の影響が弱くあらわれ、温度時間の増すとともに濃度、拡散度とともに増し硬度も上昇したものと思われる(?)。しかし木炭末の場合も 800°C という比較的低溫で 20 分加熱して表面硬度 Hv 400 に近いものが得られる点から見て、窒素の添加もあると考えられる。

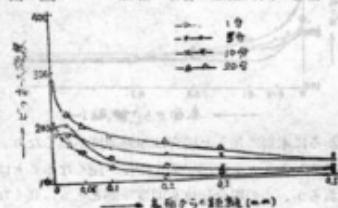
#### iv. 黄血塩の影響

黄血塩 1、木炭末 3、小麦粉 1、水 6 の割合の塗布剤を用いた結果は第 6、第 7 図のとおりである。

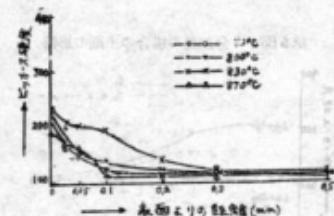
黄血塩を用いた場合も青化カリを使用した場合と類似

の傾向を示し、800°Cで最高硬度が得られ、900°C 加熱の場合には大和粉とともに硬度も大となつてゐるようである。しかし青化カリの場合に比べて、同じ木炭に加え

第6図 800°C 加熱の場合の加熱時間の影響

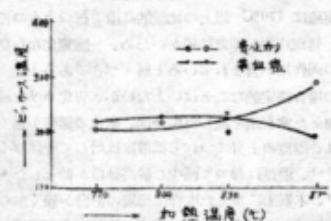


第7図 3分加熱の場合の加熱温度の影響



たものでも、800°Cで5分加熱までは純度硬度に大差がないが、時間が長くなり、また温度が高くなると、青化カリの方がずっと硬くなつてゐる。

第8図 3分加熱の場合の表面硬度に及ぼす媒剤の影響



溶融化の影響特に酸化の点では誤認のこともあわせ考えて青化カリの方が強いように思われる。しかし黄血塩でも800°C 3分加熱で焼入すれば硬度は十分高くななる。

### 3. 共析鋼及び過共析鋼に及ぼす溶融化剤の影響

以上の実験により青化カリ又は黄血塩を砥の粉又は木炭に加えて板間に散布し、一般的の焼入温度に極く短時

間保持することによつても表面が薄くはあるが、溶融化され焼入によつて高硬度を得られることは明らかになつたが、実験問題として焼入されるべき鐵や工具鋼の表面は、たとえ脱炭してもまず共析成分以下であることはないと思われる。材料がそんな状態にある場合、上記のような塗布剤を用いて、軟鋼の時と同様に表面硬化の目的を達し得られるものかどうか調べるために次の実験を行つた。

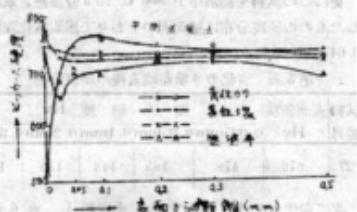
#### I. 共析鋼の場合

塗布剤は次の3種類とし、第4の材料は塗布剤を用いない場合である。前と同様に鉛浴中で800°C 3分加熱、水冷したものの断面硬度分布は第9図のとおりである。

1. 青化カリ 1. 砥の粉 3. 小麦粉 0.5 水 3.5
2. 黄血塩 1. 砥の粉 3. 小麦粉 0.5 水 3.5
3. 順石 1. 砥の粉 3. 小麦粉 0.5 水 3.5
4. 無塗布

黄血塩、順石を塗布した場合は無塗布の場合とは同じ傾向であるが、青化カリの場合には著しく表面硬度が低く、0.05~0.1mmの深さのところで最高硬度が得られる。

第9図 共析鋼焼入後の断面硬度分布

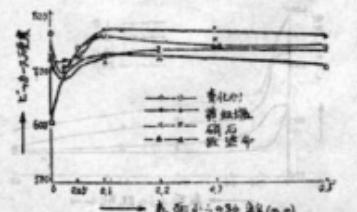


この青化カリを加えたために表面硬度が低下するのではなく、後述のように適当な温度で焼戻すれば、かなり硬度が増加する点から見て脱炭ではない。

#### II. 過共析鋼の場合

処理は共析鋼の場合と同様で、焼入後の断面硬度分布は第10図のとおりである。

第10図 過共析鋼焼入後の断面硬度分布

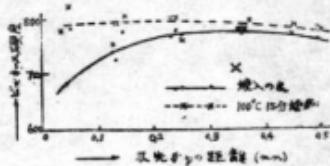


共折鋼の場合と良く似た結果になつてゐる。

即ち青化カリを加えた塗布剤を施せば表面硬度が低下し、黄血塗の場合もその傾向があるが、他の場合は表面硬度が最高で、一度硬度が低下してから、内部へ入るに従つて次第に回復する。ただ全般に表面近くの硬度低下の度合は共折鋼の方に著しいようである。

青化カリを添加すると、特に表面硬度が低下する原因を調べるために、目立てた織物から試料を取り、これに青化カリ 1、木炭末 3、小麦粉 0.5、水 1 の割合の塗布剤を施したものと、鉱浴中で 770, 792, 815°C の各温度に 1 分間加熱後水焼入し、更にこのものを 100°C で 15 分並に更に 150°C で 15 分焼戻したものについて断面硬度分布状況を調べた結果は第11、第12図のとおりである (792°C の場合は省略)。

第11図 770°C 焼入の場合 (青化カリ添加)



第12図 815°C 焼入の場合 (青化カリ添加)



770~815°C の間の温度から焼入したものを 100°C に 15 分焼戻すと、いざれも硬度は増加するが、この傾向は特に最初に近い方が著しい。これを更に 150°C で焼戻すと、硬度は多少減少する傾向にある。また焼入硬度は、本実験の範囲では一番温度の高い 815°C 焼入のものが最も低いようである。

以上の結果から、青化カリを添加したものの表面硬度が異常に低い原因是、鉄に C と N を同時に添加させると、A<sub>1</sub>点が低下し T 区域が拡がるための C の固溶度が増し、同一条件で焼入しても残留オーステナイトが多くなり、これが硬度低下の原因となるのであろう。100°C に焼戻して硬度が増加するのは、いわゆる正方晶マ

ルテンサイトの焼戻によるものであろう。鋼の場合は、その細い、反応にその現象が特に著しくあらわれる筈である。黄血塗の場合にこの影響があまりあらわれず、青化カリの場合にのみ著しくあらわれているが、これは前記のように青化カリの方が炭素化効果が多く、N の溶解量が大きいため A<sub>1</sub>点の低下が大きいからであろう。なお黄血塗の場合も多少表面硬度が低下している点から見て同様に N の溶解量があらうことは想像できる。

なお、以上の実験で硝石を含む塗布剤は共折鋼に用いても、表面硬化という点では全く効果はないことが明らかになつた。

## 結 言

焼入用表面塗布剤の研究の第一段階として、高炭素鋼を鉱浴中で加熱する際の脱炭ならびに青化塗類、炭酸バリウム、硝石等を加えた塗布剤による表面硬化(炭炭、窒化、炭炭化)について調べた。

1. 高炭素鋼を鉱浴中で加熱しても、850° 10分加熱までは加熱中の脱炭の危険はない。
2. 本実験の加熱温度、時間の範囲では炭酸バリウムも硝石も表面硬化の作用をしない。
3. 織物に対して青化カリを研ぐ粉に加えた塗布剤を用いた場合は温度が高くなり、時間が長くなるとともに炭炭化深度は深くなるが、焼鈍硬度は逆に次第に低くなり、800°C 5分加熱の場合に最高硬度が得られた。木炭に加えた場合は焼鈍硬度も温度、時間とともに高くなり、800°C 20分加熱の場合に最高硬度が得られた。
4. 黄血塗も同様に表面硬化に有効であるが、本実験に用いた温度、時間の範囲では青化カリより効果は少ない。
5. 共折鋼上の成分の鋼に対する青化カリは、いざれもあり効果とはいえない。即ち織物などの高炭素鋼を焼入する際、焼入前に脱炭して表面がフェライト或は共析組織になつている場合は、青化カリ成は黄血塗を含む焼入塗布剤を施すと、十分な復炭効果が期待されるが、共析成分析度のものに対しては、むしろ表面硬度は低下し、焼戻によつてはじめて十分な硬度を得られるようになる。この現象は青化カリを加えた塗布剤を用いた場合、特に著しく黄血塗の場合には僅かしかみられない。即ち青化カリの方が、この温度、時間の範囲では N の溶解量が多く、T 範囲が拡がるため焼入によるオーステナイトの残留量が多くなり硬度が低下したものと思われるが、100°C で焼戻すとマルテンサイトが焼戻され、かなり硬度は回復する。

## 文 献

- 1) B. ブックスバウム—— 村山信昭：ドイツ工場技術全書 “やすり”、47
- 2) 大和久：工具鋼の熱処理技術 上巻、69, 80, 90, 125
- 3) 大和久：工具鋼の熱処理技術 下巻、376
- 4) 佐藤清吉：金属の研究、10, 2
- 5) 岡本・白井：鉄と鋼、39 (1953), 407
- 6) 多賀谷・足立・岸本：日本金属学会誌、16 (1952), 281
- 7) 金剛健一、1051
- 8) 河上：最新金属学体系、第6巻、150

## ク ラ フ ト バ ル ブ の 研 究

### 第 4 報

#### 蒸解管理に関する考察(其の一)

東 正 十 郎

福 富 康

金 屋 敦 三 四 子

#### I 緒 言

一般にクラフト法バルブ工場に於ける蒸解工程は釜詰チップ量、同水分、白液の分析値を基として蒸解を開始し、圧力、温度を絶えず記録調整しつゝ、蒸解末期近くなつて、蒸解織より試料を一部取り出し、専ら手觸りに依づて、蒸解の終点(ブロー時頃)を決定することが行はれ何ら化学的管理法が迅速に蒸解度を知る爲には用いられていない。取り出した試料に就いて後にローエ價や過マンガン酸カリ價等を求める蒸解管理の参考となして居るに過ぎない。

米国、カナダ等に於ても、過マンガン酸カリ價が専ら用いられていると文献<sup>1)</sup>にあるが、P.B. Borlow<sup>2)</sup>は過マンガン酸カリ價がバルブ中の広い範囲に於けるリグニン量に比例せぬことを指摘し、クラフトバルブのリグニン間接定量にはローエ價測定には長時間を要し5~10分の短時間で較う蒸解終了点決定には役立たぬ。

最近手氏<sup>3)</sup>は高分子アミンによる亜硫酸バルブ蒸解液中のリグニン簡易決定法を確立し可成りより成績を得ているが、クラフト法に於ける実験の報告はない。

M.A. Heath<sup>4)</sup>は重導度滴定法をソーダ法蒸解黑液の成分分析に應用し良好な結果を得ているが、クラフト法黒液の分析には不適で溶存有機物の影響は無視出来ないとしている。

又 E. Heuser<sup>5)</sup>に依り提唱された黒液の塩化バリウム飽和溶液添加、有機種類沈降、上澄液に就ての塩酸滴定法もその分析に長時間を要する。

筆者らはクラフト蒸解に用いられる黒液中の苛性ソーダ、塩化ソーダが蒸解の進行と共に木材の非纖維質との反応、溶出に消費されて減少することに著目し、蒸解液の比電導度が漸次低下するであろうと考え、試験釜に依る物、松材内の各蒸解時間毎の比電導度とバルブのローエ價とを測定し、更に工場木釜からの試料に就いて同様な測定をなし、比電導度とローエ價との間に興味ある比

例結果を得たので以下にその実験の概要を述べる。

#### II 実験方法

##### 1) 実験装置及び方法

内容2立の加圧罐を用い以下の諸条件にて蒸解を行い、各時間毎に蒸解液を一部取り出しその比電導度を測定し、又バルブは所定時間蒸解終了後罐を急速に冷却して取り出し、そのローエ價を求めた。一部には黒液の塩化バリウム法に依る有効アルカリ量の定量をなした。

##### 2) 赤褐色蒸解条件

チップ	25×20×5mm	最高 温 度	160°C
硫化度	30%	同上到達時間	1hr hrs
薬品量	37.5gr/l	同上持続時間	2.30~4.00
液 比	8.0cc/gr		

##### 3) 赤褐色蒸解条件

チップ	25×20×3~5mm	最高 温 度	170°C
薬品量	50gr/l	同上到達時間	1hr hrs
液 比	8.0cc/gr	同上持続時間	1.0~3.0

蒸解液液比は各時間毎に一罐当たり3~5回(1回約40cc)の試料液は木釜試料採取の爲に大口に取つたものである。

##### 4) 工場蒸解

工場蒸解試料液は木釜試料採取口より取つた液を圧搾して採取した。<sup>6)</sup>蒸解条件は省略する。

##### 5) 比電導度測定法

コラウシュ・プリツチ用いて、内容30ccの抵抗槽(電導度槽)を40°Cの恒温槽につけ、液抵抗を測定し比電導度Xを次式に依り算出した。本実験に用いたセルのセルコンスタントは40°Cに於て0.382であった。

$$X = \frac{3.82}{R} \quad R \dots \text{測定抵抗値}$$

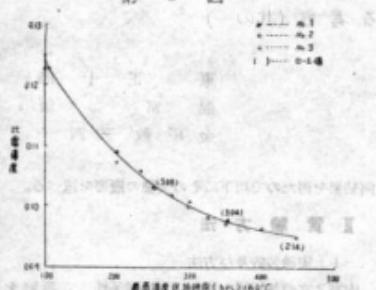
向ローエ價測定 TAPPI 法に依つて行つた。

#### III 実験結果とその考察

## 1) 赤松蒸解

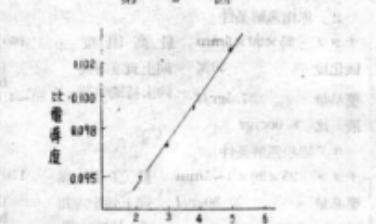
赤松(本種)を前記条件にて蒸解し各時間毎に取り出した蒸解液の 40°C における比電導度とバルブのローニー値測定の結果を第 1 及び第 2 図に示す。

第 1 図



第 1 図から明らかな如く、蒸解の進歩と共に比電導度が漸次低下し蒸解末期に於てはその減少速度がゆるやかになることが知られる。

第 2 図



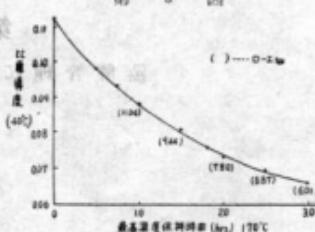
数少い実験の結果ではあるが、比電導度とローニー値とが第 2 図の如く直線的関係をなしていることは興味深い。蒸解開始の諸条件がほぼ同一である場合には蒸解液の比電導度が製品バルブの蒸解度を予測する一つの手掛りとして有効であると考えられる。

## 2) 赤松蒸解

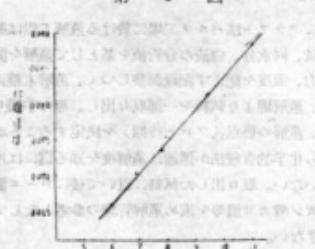
次に、赤松を前記条件にて蒸解し赤松の場合と同様、

比電導度とローニー値とを測定し第 1 表及び第 3、4 図に示す結果を得た。

第 3 図



第 4 図



第 3 及び第 4 図に於て、赤松の場合と同様比電導度の減少率は蒸解時間と共に低下し、且つ比電導度とローニー値とは直線的関係をなすことが明らかである。

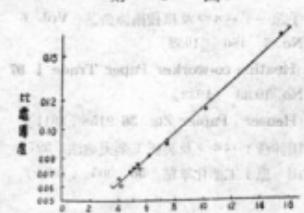
今各比電導度の黒液 10cc を Hauser 法により上澄 25cc に就き N/10 HCl にて活性残存アルカリを測定しその滴定 cc 数と比電導度との関係を圖示せば第 5 図の如くなり、両値が直線上にのることから比電導度が可成り良く蒸解液中の活性アルカリ量を簡便に示し得ることが確認される。

又比較的多量の有機塩類を溶存すると考えられた。液度 5cc/g で赤松を蒸解した黒液に就き、Hauser 法による N/10 HCl 滴定 cc 数と比電導度との関係は第 5 図 0 点にて示す如く直線的関係を有し溶存有機物の影響が無くなることを示す。

第 1 表 赤松蒸解

項目	原液	170°C 時間						hr		
		0.00	0.30	0.45	0.0884	0.0813	0.0764	0.0734	0.0705	0.0659
比電導度 40°C	0.1625	0.1123	0.0980	0.0934	(No1)	(No12)	(No13)	(No14)	(No15)	
ローニー値					11.04	9.44	7.80	6.87	6.01	
收 バルブ ノット						34.0	40.5	42.0	45.5	
計						59.0	18.5	8.3	6.7	2.3
計						59.0	52.5	48.8	48.7	47.8

第 5 図



標は少い様に認められる。

### 3) 工場蒸解

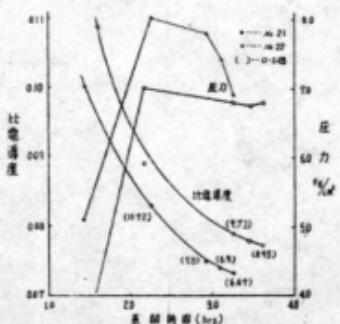
赤松、赤松の試験に於て比電導度とローエ値との関係に興味ある結果を得たので引抜き 6 窓工場木釜に就いて蒸解の最初より末期に至る各時間毎の蒸解液の比電導度と試料槽のローエ値とを求めた結果を第 2 表及び第 6、7 図に示す。

第 2 表 工 場 蒸 解

No.	試料区分	No.	a	b	c	d	e	f
21	時 間	0.00	0.00	1.25	2.15	2.55	3.05	3.15
	圧 力	1.0kg/cm <sup>2</sup>	5.1	8.0	7.8	7.4	6.9	
	温 度	90°C	147	170	168	163	158	
	比電導度	0.11570	0.10060	0.08300	0.07490	0.07410	0.07340	
	ローエ値	—	—	11.72	7.8	6.9	6.47	
	時 間	0.25	1.35	2.10	3.15	3.27	3.37	
22	圧 力	1.5	4.0	7.0	6.8	6.75	6.8	
	温 度	105.0	146.5	169.0	168.5	167.0	166.0	
	比電導度	0.14690	0.10900	0.08900	0.07890	0.07800	0.07750	
	ローエ値	—	—	—	—	9.73	8.95	

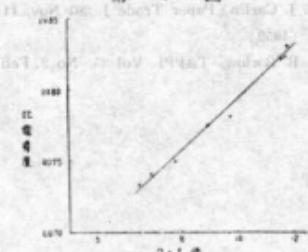
註 時間は蒸解開始よりの経過時間

第 6 図



本実験に於ては木釜の中央部や下にある試料採取出口より採取した槽の濃液に就き比電導度を測定したが、出来得れば、蒸解液の循環系から液を採取する方法が良いと考えられる。

第 7 図



工場現地に於ける場合も先の試験蒸解の時と同様、比電導度は蒸解終点近くに於て急激に減少速度を減ずることが第 6 図から見られ、且つ蒸解圧力の低い場合に於ては比電導度が大きくなることが分る。プローブ間 10 分間隔で採取した試料のローエ値は 0.5~1.0 の相異を示している。よつて蒸解終点近くに於ては、これら短時間の延長が製品パルプ品質に相当影響を與えることが認められる。それが爲に急激に蒸解度を知る方法が工場に於て用いられる訳で著者らの行つた比電導度測定法は極めて短時間で測定が可能であった。

第 7 図より、工場蒸解に於ける比電導度とローエ値とは図の如き関係を得て居る所から、比電導度が蒸解度を示す目安になり得るであろうと考えられる。荷吉正氏の方法を比電導度測定に使用せばより正確迅速に工場現場に於て可視的に比電導度測定が可能となるであろう。

### IV 結 言

1) 赤松、赤松の両材を用いてこの試験蒸解の結果から蒸解液の比電導度が蒸解の進行程度をよく表示し、それとローエ値とは直線的関係を示し、蒸解管理に役立つ。

2) 蒸解液中の溶存有機物の影響は本実験に於ては可成り少く、比電導度が活性アルカリ量によく比例することが認められた。

3) 工場蒸解の場合も、比電導度とローエ値とが比例的関係にあり、比電導度が蒸解度を間接的に推察するに有効であった。

4) 蒸解液の採取は循環液より採取し、比電導度測定を電流計により行う様に改良せば工場現場に於ても短時間によく蒸解度を間接的に知り得て蒸解管理に役立てるものと考えられる。

終りに当り本実験に協力を戴いた東洋パルプ製工場の諸氏並に広島大学工学部相田、竹内両氏に深く感謝の意を表す。

### 文 献

- 1) T. J. Carlin ; Paper Trade J. 201 Nov. 14 (1952)
- 2) P. B. Borlow—TAPPI Vol 35 No 2. Feb
- 3) 手嶽一；パルプ及紙技術協会誌 Vol. 6 No. 7 480 (1952)
- 4) A. Heath. ; co-worker Paper Trade J. 97 No. 10.33 (1938)
- 5) E. Heuser ; Papier Ztg. 36 2158 (1911)
- 6) 右田伸彦；パルプ及製紙工業実驗法 327
- 7) 吉田 忠；工業化學誌 56 305 (1953)

## ク ラ フ ト バ ル ブ の 研 究

### 第 5 報

#### 蒸解管理に関する考察(其の二)

東 正 十 郎

金 屋 敦 み よ 子

吉 水 寧 し 一

#### I 緒 言

前報(「クラフトバルブ第4報」)に於て筆者らは蒸解管理の一考察として蒸解黒波の比電導度が、バルブの「ローエ」値とよく一致することを認めた。蒸解エンドボイント近くに於て、工場では試料を採取して手觸りに依つて蒸解度を経験的に知り、後刻その「ローエ」値を測定して工程に管理しているが、此の取出した試料に就き5~10分以内にその蒸解度を科学的に迅速確実に測定出来れば品質の均一化が可能となる。

一般に蒸解中に原料木材中の非繊維素が除かれた程度即ち蒸解度(Aufschlussgrad)はバルブの漂白性とよく一致し、又漂白性は主としてバルブ中残存リグニン量に左右される。従にバルブ中のリグニンを直接或は間接の方法で定量する諸法が考察されているが、就中それらの諸法中、酸化剤の消費量を以てする方法が広く採用されている。

先の「ローエ」値も酸化剤として塩素ガスを以て岡田氏等の間に認める如く、リグニンが塩素とよく比例的に反応する故に最もよく蒸解度或は漂白性の試験に用いられているが、此の方法は純乾バルブを塩素作用時間15分間で処理する爲、5~10分を費す蒸解終点決定には用いられない。

他の次亜塩素酸塩、過マンガン酸カリ、重クロム酸カリ等の酸化剤を以てリグニンを間接的に測定せんとする数多くの方法も一定試料を迅速に採取する点、作用時間の長さに亘る等の関係上、そのままで工場現場に於て採用が出来ない現状にある。筆者らは迅速一定試料採取法として高速過心脱水法がよく、又海外諸文献誌上に過マンガン酸カリ値が蒸解度測定に用いられている点から過マンガン酸カリを用いてこの諸法を比較検討し、エストラシンド法を適当に変更することによつて改良エストラシンド法における過マンガン酸カリ滴定cc数が「ローエ」値とよく合致すること等を認めたので以下にそれら諸実験の結果を述べる。

#### II 過マンガン酸カリを用いる各法の比較検討

1) 過マンガン酸カリウムを用いる方法はその操作が簡易の爲、工場作業の調整には好都合である。

2) この方法には次の如く種々の方法がある。方法の詳細は2)にあるが、用いる試料gr数と過マンガニ酸カリの使用量を比較すると第1表の如くなる。

第1表 各法の比較

区分	方法名	試料 gr	KMnO <sub>4</sub> 量		添加 水量 cc	1gr試料 N 10 カリ cc	作用 時間
			規定	cc			
1	ヨーンゼン・バーソンズ法	10.0	N	25	1,000	25	7分
2	ジエルクマン法	2.0	N/50	150	300	15	30秒
3	エストラシンド法	1.0	N/10	50	300	50	5分
4	ワイルス法	1.0	N/10	25	750	25	5分

他に過マンガニ酸カリの消費脱色する迄の時間を測定する「ロッシュル」法がある。広い範囲の蒸解度と過マンガニ酸カリ値が一致せぬのはその使用cc数や消費速度、濃度等の諸因子に影響される爲であろう。

2) 筆者らは以上諸法に就き同一バルブを用いて夫々の過マンガニ酸値を測定した結果を得た。

第2表 ( ) 内数字は( ) に依る

試料記号	ローエ値	リグニン量	Johnson値	Björkman値
A*	2.74	1.66 (1.55)	6.5 (6.6)	56.3 (60)
B*	5.68	3.70 (3.8)	9.92 (12.6)	105.5 (100)
C	7.42	5.1 (5.15)	—	123.5 (120)

以下の諸実験に於ても、既に試料バルブは、工場蒸解物(印)及び筆者らの研究室で蒸解試験に於て得たクラフト法赤松バルブを求めた。リグニン量は72%硫酸法に

依り求めた。

第2表の結果から、コーンゼン、ジエルタマン値共に「ばらつき」が大であり、又前者は1時間の長時間を要し、後者は30秒の短時間であるが、数多くの実験の結果も再現性に乏しい様であつた。

3) 次にエストランド法であるが、此の結果と考察は§4、§5、に述べる。

#### 4) ワイレス法の検討

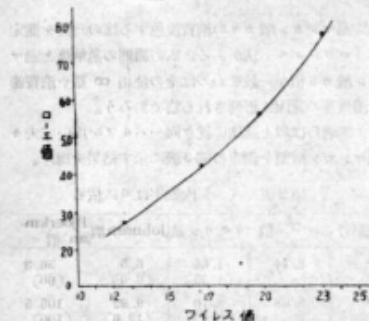
反應途中に於て10%のホウ酸カリ溶液を添加し、過差して来る汎度を N/10 チオ硫酸ソーダにて滴定し、過マンガン酸カリウム溶液の消費量を計算する東 Wiles 法<sup>1)</sup>を追試試験した結果を第3表に示す。

第3表

試料	ローエ値	N/10チオ硫酸ソーダ所要cc	ワイレス値
A*	2.74	12.5	12.5
D	4.20	8.3	16.7
E	5.44	5.0	20.0
C	7.42	1.3	23.7

第3表の結果を図示せば第1図の如くなる。一般に「ローエ」値大なるもの程過マンガン酸カリを多く消費し、従つて遊離する汎度少く、爲に其の液の色は淡い。故に一定の比較色調の液と比色計を用いて濁液と比較せばチオ硫酸ソーダ滴定に依らずして比較が可能であろうと考え、次の如き実験を行つた。即ち 0.02% 汎度液を比色基準液として、デュボスク比色計にて比色した。

第1図



今試料 A\* (ローエ値 2.74) を 1.0gr 採り常法に依り汎度を遊離した濁液に就き各作用時間別に比色をなし、結果を表に示す結果を得た。

即ち、チオ硫酸ソーダの滴定 cc 数の相違とは Order が異なる相殺被に分離汎度の色調の相違を數的に示し得

るが、此の汎度法は高價な薬品を用いねばならぬ点及び比色基準汎度液の不稳定性からも、実験的な興味しかない様に考えられる。

第4表

	1分	3分	5分	7分
0.02% I <sub>2</sub> 基準 液液層	53mm/40mm標	41/20	31/10	40/10
間上40mm高さ一 定比較	53/40	82mm	124	160

#### 直 遠心 脱水 法

手摺りに依つても経験を重ねれば、一定含水量のバルブを容易に作れると言わざるが、科学的管理法としてのバルブ脱水法が確立されねばならない。

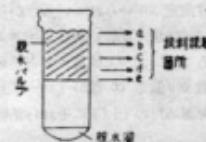
斯かる觀点から筆者は、遠心脱水に依る方法の実験を数多く行い、可成り良好な結果を得た。即ち、鳥島製四ヶ葉型遠心沈澱器を用いて、各種バルブを各回轉数、時間毎に区分して遠心脱水の試験を行つた結果を第5表に示す。

第5表

番号	水分%	脱水前			脱水後		
		30秒	60秒	3分	30秒	60秒	3分
1	74.0	1.00	1.07	1.13	1.11	1.13	1.20gr
2	89.5	1.00	1.07	1.10	1.02	1.12	1.18
3	87.0	1.00	1.07	1.15	1.05	1.10	1.21

第5表に明らかな如く、同一バルブの各種含水量のものを、3,000、4,000 の回轉数(分)、30秒～3分脱水した試料 3gr を感度 0.01gr の上皿天秤にて採取し、乾燥後把乾重量を測定せる所、3,000r.p.m. 30秒脱水、3gr のものが何れも 1.00gr を示した。専本実験に用いた脱水筒は、第2図に示す如く、濁脱板にて作製した簡単な

第2図 第3図



筒と有孔板とを組合せたものである。

次に遠心筒内の試料採取箇所の相違が可成り脱水度に影響する様に認めたので第6表の様な実験を行つた。

即ち第3図に示す如く、脱水バルブ層の各位置から採取した一定重量 (3gr) のバルブの絶対量か

第6表 4,000r.p.m. 3gr 採取

区分	箇 所	30秒	1分	2分
a		1.05gr	1.08	1.16
b	上 層	1.03	1.05	1.12
c	中 層	0.98	1.03	1.12
d	底 層	0.93	0.97	1.08
e		0.90	0.93	1.05
少 量	I)	0.99	1.08	1.14
	II)	1.02	1.09	1.15

ら見られる様に、上部層の物質よく脱水されている事が分る。

少量完全脱水して、その全体から採つたものは、可成り良く脱水度が一致している事が第6表下欄から分る。

以上の実験の結果、遠心脱水によつて短時間で 1.0gr 位の試料を採取する事が可能な事が分つたので、以下の諸実験に於ては、本法に依つて試料を採つた。尚印解度の相違が脱水率に及ぼす影響を更に考察する事があろう。

#### IV エストランド法の検討

エストランド法 (Oestrand Process) はダーランド氏が指摘せる如く、過マンガン酸カリを用いる漂白、蒸解度測定法の中で、最も良い方法である事を筆者は再確認すると共に、非常に興味ある結果を以下の諸実験に依つて得た。因みに本法の概要を示せば次の如し。正確に 1gr の乾燥試料をビーカーに採取し、蒸溜水 180cc 及び 10% (vol.) の硫酸 20cc を加えて充分に攪拌し、20°C に保ち、N/10 KMnO<sub>4</sub> 溶液 50cc を添加し、5 分間攪拌した後、10% (vol.) の硫酸を含む N/10 硫酸第一鉄アンモニウム (モール塩) 溶液 50cc を加え、液が無色となる迄 (5 分 15 秒 - 5 分 20 秒) 攪拌を続行し、次いでビーカーの内容物はマグネットにて手早く謹めし、その濃液 (淡緑色) 50cc を用いて、N/10 50cc KMnO<sub>4</sub> 溶液にて過剰の硫酸第一鉄アンモニウムを逆滴定し、エストランド値 (Oestraed number) 即ち、2gr の乾燥パルプに依つて消費された過マンガン酸カリの量を求める。

簡易恒温槽とも云うべき大型の湯煎を用いて、以下の予備的実験を行つた結果を第7表及び第8表に示す。

第7表 (20°C 5 分間)

試 料	ローネ値	過酸50ccに就き所要KMnO <sub>4</sub> cc数	エストランド値
A*	2.74	2.6	30.0
B*	5.67	5.8	69.6
C	7.42	7.4	88.8

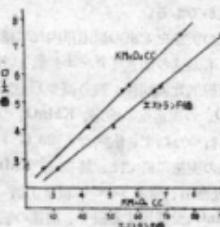
第7表の結果、逆滴定に要した KMnO<sub>4</sub> cc 数と、「ローネ」値が近似的に一致する事を認めたので、更に数多くの試料に就き同様な試験を行い、第8表の如き結果を得た。

第8表 (20°C 5 分間)

試 料	ローネ値	過酸50ccに就き所要KMnO <sub>4</sub> cc数	エストランド値
A*	2.74	2.6	31.0
D	4.20	4.2	50.5
E	5.44	5.4	65.5
B*	5.68	5.6	67.2
C	7.42	7.4	88.8

実際に良く「ローネ」値と KMnO<sub>4</sub> 所要 cc 数とが一致する事を確認した。第7、8両表の結果を図示すれば、第4図の如くなる。

第 4 図



次に本法の短時間作業化を目的として、時間、温度の影響を検討した。それ等の諸結果を第9、10及び11表並びに、第5図に示す。

第 9 表

試 料	作用温度 °C	30秒	1分	2分	3分	5分	7分	摘 菓
B*	20	3.4cc	4.3	4.7	5.1	5.6	5.8	ローネ値
F*	30	3.0	3.5	4.5	4.8	4.3	—	—

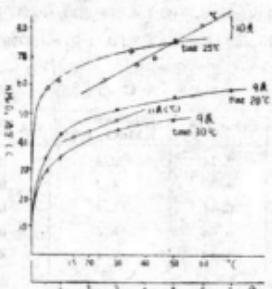
第10表 (試料G\*使用)

時間	25	37	43	50	60
30秒	6.0cc	5.75			
1分	6.2	6.7	6.9	7.5	8.1
3分	7.2	7.9			
5分	7.5	8.2			

第 11 表

試 料	15°C, 1分	20°C, 1分	30°C, 30秒	30°C, 1分
B*	4.2	4.3	4.0	4.8

第 5 図



上図に見る如く、最初の30秒間に於て、5分間に消費される  $KMnO_4$  量の大部分が消費される事、及び温度の上昇とローエ値とは、本表では直線的な関係を有している事が明かである。

さて、以上の実験を本来の恒温槽内にて精密に実験した結果、意外にも前述の如き「ローエ」値と  $KMnO_4$  cc 数との間に直線的比例関係が幾分減少した。即ち、モール比、 $KMnO_4$  の規定度の検定、 $KMnO_4$  の使用量の変更等を繰返し行つた結果、厳密なる  $20^\circ C$  下に於けるエストランド法の実施の如きでは、最初の  $KMnO_4$  量を、45cc 用いて反応後、濃液 50cc に就き力価 0.99~1.02 の  $N/10 KMnO_4$  を使用する限り、前述の結果を再現する事が出来た。専作業時間を短縮する意味から更に精密な条件下に時間、温度の影響を再試し、1分間作用後の濃液中に就いての  $KMnO_4$  所要 cc に次の如く、一定係数を乗じて5分間の相当 cc 数を算出する方法を見出し「改良エストランド法」として次後に報告する。

## V 改良エストランド法

1) 本改良法は上述の諸結果から  $KMnO_4$  を45cc 用いて反応を開始し厳密なる  $20^\circ C$  恒温下に実験を行つたものである。先ず提定の5分間  $20^\circ C$  の作業を  $KMnO_4$  45cc を用いて行い、第12表の如く再び「ローエ」値と  $KMnO_4$  cc 数がよく一致するを再確認した。

第 12 表

試 料	ローエ値	$KMnO_4$ cc 数		
		I	II	平均
D	4.2	4.2	4.3	4.25
E	5.44	5.5	5.5	5.5
F*	6.58	6.5	6.5	6.55

2) 時間影響

第 13 表

試 料	30秒	1分	2分	3分	5分	7分
F*	4.9cc	5.1	—	5.8	6.4	6.9
D	3.2	3.4	3.8	—	4.2	4.2

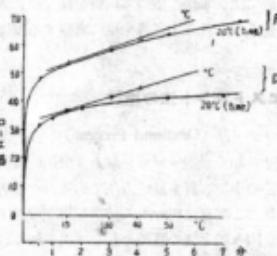
3) 温度影響

第 14 表

試 料	15°C	20°C	30°C	40°C	50°C
D	3.7cc	3.8	4.1	4.5	—
F*	5.4	—	5.8	6.2	6.9

第13及び14表の結果を図示せば第6図の如し、

第 6 図



第13表の1分間処理  $KMnO_4$  cc 数と5分間正規處理 cc 数との間に前者が前者の 1.23 倍に當る点より、 $20^\circ C$  1分間処理によつて迅速簡便に「ローエ」値に比例一致する  $KMnO_4$  cc 数を算出することが可能である。但し、最初の  $KMnO_4$  量は 45cc に訂正使用する要がある。

## 4) 改良エストランド総合試験

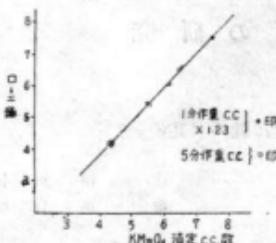
前記改良点を加味して行つた本格的実験の結果を第15表及び第7図に示す。

第15表 (45cc  $KMnO_4$  液使用)  $20^\circ C$ 

試 料	ローエ値	濃液50ccにつき $KMnO_4$ cc	$\times 1.23 = 5$ 分相当
D	4.2	3.5	4.30
E	5.44	4.4	5.40
H	6.1	5.0	6.15
F*	6.58	5.3	6.52
C	7.42	6.0	7.40

以上の諸実験の結果により算出した試料に就き速心脱水秤量、1分間  $20^\circ C$  45cc  $KMnO_4$  使用処理、減圧過濾、

第 7 図



その濾液中 50cc に就き N/10 KMnO<sub>4</sub> 蒸煮定所要 cc 数に 1.23 を乗ずる一連の作用に依つて 5 ~ 7 分間にて迅速確実によく「ローエ」價即ち蒸解度に比例一致する改良エストランド法の適用が可能であると考られる。

## VI 結 言

1) クラフトバルブ蒸解管理法の一考察として過マンガン酸カリを酸化剤として、バルブ中の残存リグニンに作用せしめてその過マンガン酸カリの消費量から、蒸解度を知る各法を比較検討し、それとリグニン量、及び「ローエ」價との関連考察した。

2) 各法の内、エストランド法並びにワイルス法が他の諸法に比し優れて居ることを認めた。

3) ワイルス法を一部変更し蒸解度を比色にて比較する方法が少し興味あらうと考えられるが現場には不適かとも思う。

4) エストランド法は最も優れた方法であるが 5 分間

の作用時間は長き故、これを 30°C 1 分間の如く改良せば 5 分間に近づく可能性がある。

5) 改良エストランド法を考察し、45cc の N/10 KMnO<sub>4</sub> を用いて、20°C 1 分間作用后、濾液 50cc につき 5 分間蒸して一致、然も「ローエ」價とも一致する蒸煮定所要結果を得た。

6) 試料の一定量を迅速に漏斗バルブから採取する一方法としての過マンガン酸水溶液を実験し可なり良き結果を得たが、尚、「ローエ」價高き試料並びに各種叩界、濾水度のものに就き詳細実験を重ねたく考える。同様に改良エストランド法に関しても更に数多くの高「ローエ」價試料に就き実験を進め次報に報告致し度い。

終りに当り本実験の爲に試料の提供と開心をせられた吳市東洋バルブ株式会社に対し深き感謝の誠を捧げるものである。

## 参 考 文 献

- 岡田 元、早川栄治；東京工式報 昭6. 12号 昭15. 5号
- 右田伸彦；バルブ又紙工業実業法 411
- 八瀬義和；リグニンの化学 103 Table
- R.H. Wiles ; Paper Trade J. 98 No. 11. 34 (1934)
- Oerstrand. Svensk ; Paper Trade J. 101 No. 101 (1935)
- J. Grant ; Wood pulp 164 (1938)

# クラフトバルブの研究

## 第6報

### クラフト蒸解に及ぼす硫化度の影響に就て(其の一)

辻 和多留  
東 正十郎

#### I 緒 言

木材のアルカリ性蒸解反応に於いて、クラフト法蒸解機構の有機化学的研究が、Kullgren, Haegglund, Hansson 等の種々な見解が発表されている(1)。

併し、各種蒸解条件によつて、硬化ソーダの影響を簡単に、且つ、普遍的に断定する事の危険である事を、堀尾等(2)が指摘し、又堀尾、福田(3)により、温度、液比の影響に就き、詳細な実験、見解が既に述べられている。

筆者等は赤松に就いて、有効アルカリ、反応温度及び液比を一定にして、硬化度及び反応時間を変更して得たクラフトバルブに就き化学的分析を行い、屋上更に墨模を重ねる點はあるが、些か考察を試みた結果を次に報告する。

#### II 實 験 方 法

##### 1) 実験材料

工場使用の赤松チップ  $30 \times 29 \times 3\sim 5\text{mm}$  のものを使用した。その成分を木材標準分析法(4)により行つた結果を第1表に示す。但し、試料は木工舗による木粉( $20\text{ mesh}$  通過分)に就き行つた。

第1表

分析項目	水分	灰分	1%苛性ソーダ抽出物	ALBN	全糖質	ペントザン	マンナン	リグニン
%	7.38	0.38	14.1	2.1	45.20	13.7	7.7	24.5

##### 2) 蒸解方法

チップ絶乾  $100\text{g}$  を  $1.5\text{立容鉄製オートクレーブ$  に入れ、ガスで直火加熱し、所定時間後急冷却、直ちに蒸解物を分離、水洗、乾燥後、分析用試料に供した。

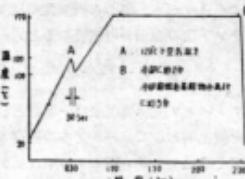
代表的蒸解温度曲線を第1図に示す。

#### III 實験結果とその考察

蒸解条件、バルブ收率及び標準分析法(4)によるバルブ

成分分析の結果を第2表に一括表示する。

第1図

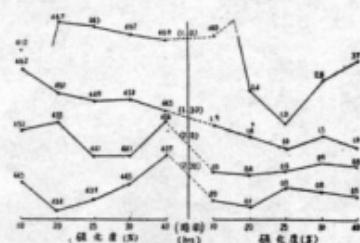


次に此の分析結果を考察する。

##### 1) 収率

第2図、3図に示す様に、各硬化度で、最高温度(m.t.)  $170^{\circ}\text{C}$  到達後、1時間30分(1.5h)迄は急激に、10及び20%では、更に2.3hでも尚減少している。

第2図 精選バルブ收率% 第3図 未蒸解物%  
(対絶乾チップ) (対絶乾チップ)



25~40%では、2.00以後は、減少が認められない。

m.t. 到達後  $2.00\text{以上}$  の蒸解では、硬化度大なる程收率大で、m.t. 到達  $2.00\text{以上}$  の蒸解で未蒸解物は、何れの硬化度でも  $1\%$  以下となつている。

##### 2) ペントザン、1%苛性ソーダ抽出物

ペントザンは、硬化度大なる程多く、m.t. 到達後  $2.00\text{以後}$  は、残存量が減少若しくは一定となつている。

第 2 表

蒸解条件: 最高温度 (m. t.) ..... 170°C  
 全上到達時間 ..... 1時間 液 比 ..... 5  
 薬品添加量 ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ ) ..... 25% (対絶乾チップ)

実験番号	蒸解条件			收率 (対絶乾チップ)		バルブ成分 % (対絶乾精選バルブ)						
	最高温度	硬化度	持続時間	蒸解残渣	精選バルブ	未蒸解物	灰分	1%活性ソーダ抽出物	全鐵素	ペントザン	リグニン	ローエ値
1.	2.00	0		48.0	44.5	3.5	0.68	3.72	—	—	8.61	—
2	1.00	9.5		51.0	41.0	10.0	1.00	5.26	82.2	8.62	10.73	—
3	1.30	(=10.0)		48.1	46.2	1.9	0.94	4.07	89.0	8.11	4.87	5.3
4	2.00			46.0	45.2	0.5	0.93	3.39	89.4	9.06	4.81	4.8
5	2.30			44.9	44.5	0.3	0.77	2.71	90.8	8.67	3.09	4.0
6	1.00	19.8		49.1	46.7	2.4	1.20	4.14	87.7	8.94	5.68	6.1
7	1.30	(=20.0)		46.6	45.2	1.4	1.19	3.58	89.6	8.93	5.03	4.4
8	2.00			45.9	45.5	0.4	1.14	3.16	92.1	9.11	3.59	3.3
9	2.30			43.5	43.4	0.1	1.08	2.47	92.1	8.65	2.52	2.3
22	1.00	25.4		47.5	46.5	1.0	0.94	3.04	87.7	9.10	5.13	5.5
23	1.30	(=25.0)		45.9	44.9	1.0	1.06	2.75	90.5	10.86	4.37	4.3
24	2.00			44.7	44.1	0.6	0.91	2.10	91.4	10.42	3.62	3.1
25	2.30			44.8	43.9	0.9	0.90	1.90	91.8	9.58	3.14	2.4
14	1.00	30.2		49.0	46.2	2.8	1.00	3.55	87.1	10.20	7.94	5.3
15	1.30	(=30.0)		46.5	45.0	1.5	1.05	2.30	89.5	10.10	5.05	4.4
16	2.00			45.0	44.1	0.9	0.98	1.92	91.4	10.89	4.00	3.8
17	2.30			45.3	44.5	0.8	0.97	2.22	92.0	10.83	3.37	3.1
18	1.00	39.5		49.7	46.0	3.7	0.99	5.03	87.0	11.45	6.17	6.2
19	1.30	(=40.0)		45.5	44.5	1.0	1.16	3.81	89.7	11.14	4.68	4.6
20	2.00			46.4	45.6	0.8	1.09	2.50	90.7	11.90	3.60	3.5
21	2.30			46.2	45.7	0.5	0.98	3.47	91.4	11.96	3.53	3.2

又 1%活性ソーダ抽出物に就いてみると、硬化度25%で最低値を示し、ロデン、多糖類の溶出が最も良く行われ、且つ、m.t. 2.00 の蒸解で殆ど完了し、以後は脱リグニンにより相対的なロデン、ペントザン等の量が増大すると考えられる。

これは、Haegglund<sup>1)</sup>も述べている如く、炭水化物との結合が、如何なる破壊の作用を受けるかと云う点に関連しているのではないかろうか。

### 3) リグニン、ローエ値

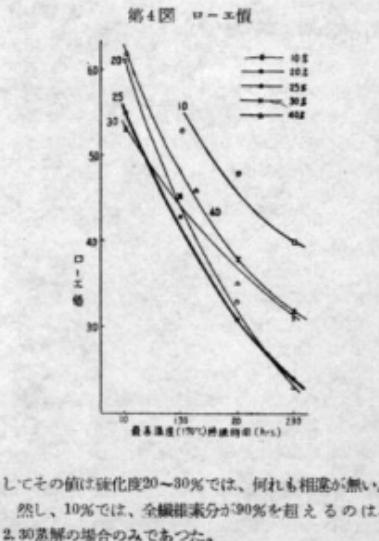
第4図及び第2表に見られる如く、硬化度の増加により、脱リグニン即ち、蒸解速度は促進され、硬化度20~40%では、2.00で反応は概ね完了し、30、40%では、20~25%の場合より残存リグニン量は多くなつてゐる。

又、10%では、他の硬化度の何れよりもリグニン量が多い。

最適硬化度は、リグニン量及びローエ値から考察して、本蒸解条件に於ける赤松に就いては、20、25%、m.t. 持続時間 2.00~2.30 と見られる。

### 4) 全鐵素

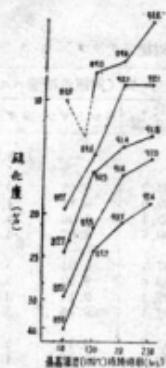
第5図に示される如く、m.t. 到達後 2.30迄は、時間と共に増大し、且つ一定値に近づく傾向が見られる。そ



してその値は硬化度20~30%では、何れも相違が無い。

然し、10%では、全鐵素分が90%を超えるのは、2.30蒸解の場合のみであつた。

第5図 全纖維素%



## IV 結 言

1) ロヂン、ペントザン等は、最高温度  $170^{\circ}\text{C}$  持続2時間で最小となり、且つ、硬化度 25 %で最小となつた。

2) 硬化度を高める事により、溶解速度は促進し得る

が、20~30%では全纖維素に大差なく、此の辺りに最適硬化度の存在が再確認され、時間的には、上記硬化度では、残存リグニン量を考慮すると、最高温度  $170^{\circ}\text{C}$  持続 2.00~2.30と考えられる。

3) 収率、全纖維素、残存リグニン量、ペントザン残存量より考えて、本実験では、硬化度 25%、最高温度  $170^{\circ}\text{C}$ 、全持続 2時間が最適と考えられる。

終りに当り本実験の爲に貴重なる赤松チップ及び文献の一部を御提供分與された東洋バルブ株式会社研究課に深謝し、併せて遠らざる御好意と、有効なる御教示を賜わつた京大機械化学科前田博士に感謝の意を表するものである。

## 参考文献

- 1) 三川 亂: バルブ及紙工業雑誌 6, 129 (1952)
- 2) E.Hægglund; Svensk. Papperstidning 48, 195 (1945)
- 3) 堀尾・前田・山下: 工化 46 (第11期) 1189~1198 (昭18)
- 4) 堀尾・前田: 工化 43 (11) 824 (昭14)
- 5) 右田伸彦: バルブ及製紙工業実地法 p. 169

## クラフトバルブの研究 (第7報)

### 松根の特殊蒸解に就て(其の一)

\* 藤谷 健・辰野勉

東正十郎・社和多留

\*\* 熊本宣司

### I 緒 言

松根は第二次大戦末期に於て松根油採取に用いられたが、戦後は山野に放置せられるか或は一部燃料として或はロヂン松根油採取に使用せられている以外には大した用途もない様である。戦後一時ウッドロヂン製造に用いられたるもウッドロヂン製造後に残る部分は廢物として捨てられるか、高々燃料として使用する程度の用途しか開かれていなかった。筆者等は松根が有用なロヂン源であると共に又現下に於ては相当有用なるバルブ源であると考え、松根よりロヂン質テルペン及びバルブをより高収量に得んとする予備的諸実験を行い、可成り興味ある結果を得たので次に報告する。

### II 実験方法

#### 1) 実験装置

内容約1.5立の加圧罐を使用し、之にて試料松根チップを水前蒸解し、次いでクラフト蒸解を行つた。蒸気抜きのバルブにコンデンサーを附して、テルペンを最高温度到達前一定時間水蒸気蒸解の場合採取した。加熱はガス直火によつた。

#### 2) 実験方法

a) 供試品：広島縣産中程度<sup>1)</sup>樹脂質の松根チップ(約30×25×5mm)を用いた。尚コットレル抽出器にてアルコール・ベンゼン(1:2)使用2分間1回振顛2時間抽出比は25.27% (対絶乾チップ) であつた。

#### b) 水前蒸解

水前蒸解の諸条件は次の通りで、蒸解曲線の一部を第一圖に示す。

(I) ワース接頭テルペン分採取プローブ時……120度より30分間(ガスプローブにリーピヒ冷却管を附しテルペン分回収)

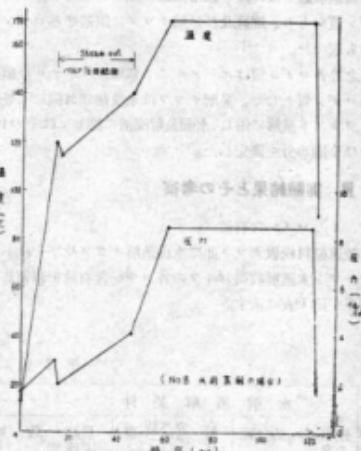
(II) 最高温度……160度及び170度

最高温度到達時間……1.00 hr

最高温度持続時間……1.00—2.00 hrs

(III) 液比(対絶乾チップ)……8

第1図



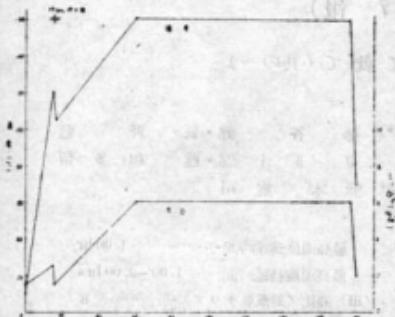
#### c) クラフト蒸解

前記水蒸解乾燥チップを通常のクラフト蒸解に附した。それが蒸解条件はいかゞれも最高温度 160°C、到達1 hr、持続2 hrs、液比5或は6で製品量は絶乾チップに対し30%、硬化度20%であつた。收得バルブは充分水洗後ノットを分離し、バルブについて各種の測定をなすと共に廻流波はそれを濃縮し、上層に塩析されたロヂンソーブ分から塩酸分解、エーテル抽出によつてロヂンを採取又下層濃厚黒波は濃縮前の黒波と共に種々の性状成分を測

定比較をなした。

前述図に示すものは本クラフト蒸解曲線の一例である。

第2図 クラフト蒸解曲線



尚蒸解終了後は爐を急冷後罐を開き、上部に浮いたロヂン質をとり、罐底及び蒸解チップに附着せるロヂン質をも取つた。

之等各ロヂン質はエーテルにて処理後エーテルを濾除しロヂン質とした。蒸解チップは水洗後赤外線にて乾燥しクラフト蒸解に附し、水前蒸解液に関してはそのpH及び全固形分を測定した。

### III 実験結果とその考察

#### 1) ロヂン含有量

既述原料松根チップ並に水前蒸解チップ及びそれが、クラフト本蒸解收得バルブの各ロヂン含有量を測定した結果を第1表に示す。

第1表 ロヂン含有量

原松根チップ	水蒸解チップ	バルブ (K-1)
25.27%	19.51%	1.00%

第1表より明らかなる如くクラフトバルブのロヂン量は僅少である。又水蒸解チップの抽出量大なるは残存ロヂン以外の水前蒸解の結果、活性化された各種副成分の溶剤への溶出を含む爲大なる数字を與えたものと考えられる。

#### 2) 松根の水前蒸解

松根の水前蒸解の条件及びその蒸解実験結果を第2表に示す。

廃液のpHは東洋漂紙pH試験紙によつた。何れも4.2~4.4の酸性を呈し廃液は易酸化性であつた。單なる水前蒸解によつて相当量のロヂン質が收得され、No. 9実験に於ては12.6% (対絶乾チップ) の黒色にして幾何毒性を受けたと考えられる粗ロヂン質を得た。

テルペンは約10%程度得られ、此の水前蒸解を水蒸気により変更するならば、より多量の粗質油分の收得が見込まれる。

水前蒸解によつて約27%に當る成分为溶出した。

#### 3) 水前蒸解チップのクラフト蒸解

蒸解液組成、蒸解条件及び結果を第3表に示す。

実験Aは單なるアルカリ蒸解にして添加薬品量の不足等の爲未蒸解であつた。薬品量をK-1及びK-2の両場合共30%用いたのは水前蒸解後、尚残チップ中に残留する相当量のロヂン質の融化の爲の活性アルカリの過剰を與える爲であつた。

第2表 水前蒸解結果

実験番号	水前蒸解条件					テルペン		ロヂン質			緑黄色磨液			水蒸解チップ		
	原本 ナフ チップ 用量	全 液 比	最高 温 度	ガス抜 き 採取 温度 時間	温度 上昇 時間	最高 温度 持続 時間	收 量	対絶乾 量比	上 層 分	下 層 分	計 量比	対絶乾 量	pH	全 固 形 物	收 量	対絶乾 量比
5100gr	75.0gr	×8	160°C 20min	120°C 1.0hr	2.0hr	0.5gr	0.67%	0.2gr	6.0gr	6.2gr	8.27%	660cc	4.2	1.3%	55.0gr	73.4
7100	78.0	×8	170 30	1.0 1.0	0.8	1.03	<0.1	7.0	7.1	9.10	410	4.4	2.1	56.0	71.8	
8100	78.0	×8	170 30	1.0 1.0	0.6	0.76	<0.1	5.0	5.1	6.55	570	4.6	1.3	58.0	74.4	
6100	78.0	×8	170 30	1.0 2.0	1.1	1.41	0.1	9.5	9.6	12.30	470	4.4	1.4	57.0	73.0	
9100	78.0	×8	170 30	1.0 2.0	—	—	0.1	9.8	9.9	12.69	650	4.2	1.8	57.0	73.0	

本草綱目 卷之三

原 料 類	原 料 水解条件 番 号	蒸 解 液 組 成			蒸 解 条 件	酸 化 度			濃 度			濃 度			濃 度			濃 度		
		NaOH 量	Na <sub>2</sub> S 量	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 量		活性 アルカリ 度	活性 アルカリ 度	最高 濃度	持 留 時間	活性 アルカリ 度	活性 アルカリ 度	活性 アルカリ 度	活性 アルカリ 度	活性 アルカリ 度	活性 アルカリ 度	活性 アルカリ 度	活性 アルカリ 度	活性 アルカリ 度	活性 アルカリ 度	
A	A-1 90°C 1hr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
K-1	K-1 110°C 1hr	100 55.0g	L13.6g/L 1.17g/0.09L	L13.6g/L 1.17g/0.09L	30% 30%	30% 30%	1.0hr 2.0hr	1.0hr 2.0hr	3.5 3.0g	21.3 16.0	48.0% mean value	35.2% 25.0cc	—	—	—	—	—	—		
K-2	K-2 110°C 1hr	100 55.0	13.6	1.17	48.0	19.6	30% 30%	1.0hr 2.0hr	3.3 3.0g	23.3 16.0	34.0 17.0	16.1 10.53	33.5 33.3	16.1 17.0	32.9 32.0	14.6 9.16	—	—		

表 4-4 第

実験番号	吸収			合計 水解チップ	口- $\pi$ 値	アラベノ 抽出量 ミリリットル	白色度 (No. 6 フィルター アラベノ-使用)
	水蒸解チップ	ノット	水蒸解チップ				
Kc-1	21.3%	5.6%	26.9%	15.6%	9.06	1.00%	22.65
Kc-2	23.3	10.5	33.8	4.07	4.07	—	27.85

都 清の著者

实验番号	激振			幅值			前			后			减重 百分比
	比值 $D_{20}^*$	比重 $\rho_{Be}$	容积	重量	残存活塞	重量	比值 $D_{20}^*$	比重 $\rho_{Be}$	容积	重量	比值 $D_{20}^*$	比重 $\rho_{Be}$	
K-1	1.076	10.22	255.00	274.8	14.96/L	31.0%	69.0%	1.17	21.07	104.00	123.8	62.0%	14.2%
K-2	1.074	10.08	237	352	16.1g/L	33.5	66.5	1.20	24.17	97.5	117	58.5	16.4

#### 4) 松根のタラフトバルブに就て

クラフト蒸解物は黒液と分離水洗後ノットを除き得られたバルブに就き、各種の試験を行つた結果は第4表の如くであつた。

此のものは通常の赤板パルプに比し紙力稍々劣ると考えられる。

ノット量の相異は原料チップ性状の違いに依るものと考えられる。街木松根特殊蒸解の爲には原料チップを可及的一般のチップの大きさよりも小となすが、製品の收得率を向上し収量を減少せしめて得策かと考えられる。

### 5) 黒液の濃縮と再生ロジン

上記再蒸解の黒液を直火にて常圧濃縮し、濃縮前後の

第6表 ロヂンの部

実験番号	ロヂンソープ重量	塩酸分解エーテル抽出ロヂン							標準ロヂン		
		重 量	対ロヂンソープ收率	対水解チップ收率	対水解チップ收率	m.p.	A.V.	色 調	水蒸解收率	クレアフト蒸解收率	全ロヂン絶対原木
K-1	6.4g	1.8g	28.1%	1.8%	1.32%	74°C	188.46	FF クラス	mean value 7.8% m.v. 12.50	1.8%	9.16%
K-2	16.3	2.9	17.8	2.9	2.12	67	154.18	FF クラス		2.9	14.6

性状を比較した結果は第5表に示す。

上記のものを  $20^{\circ}\text{Be}$  以上に濃縮した黒液の液面に塩析したロヂンソープを分離し抽酰分解、エーテル抽出処理して得たロヂン分の性質收量を試験した結果を第6表に表わす。

#### 6) テルベン、ロヂン及びバルブの收率

本実験の目的は諸言に述べた如くロヂン質、テルベンバルブを松根より高收率に得る事であつたが、松根の水前蒸解—KP蒸解—ロヂンソープ分解の一連の実験にて得た三物質の收得を対原料絶乾チップ%にて示せば第7表の如くなる。

第7表 各生成物対絶乾チップ收率

実験番号	原木	ロヂン部			テルベン・バルブ	
		水蒸解 ト蒸解 ロヂン	クレアフト ロヂン	ロヂン	の部	の部
K-1	200g	156g	7.8%	1.8%	9.16%	0.89%
K-2	200	156	12.5	2.9	14.6	1.41

#### IV 結 言

予備実験的な数少い之等の実験データーからの結論は大胆ではあるが、その2~3を記す。

1) 水蒸解によりテルベンは約1%程度にて得られる。之は工業化可能な量と思われる。

2) 水蒸解により相当量のロヂンが遊離せられるが、之は蒸解時間の増加と共に増加する。その後のクレアフト蒸解に於ても水蒸解の時間を充分に行つた方が高收率に得られる様である。つまりロヂン質を高收率に得る爲には水前蒸解の時間を増加する事が必要と思われる。

3) ロヂン質が水蒸解時間を長くかける程減少して居る事は、水蒸解によりリグニンが活性化され、その後のクレアフト蒸解により低リグニンのものが得られることを示して居る事が推察される。

4) 本実験の如く松根を水前蒸解—クレアフト蒸解の二段蒸解する事によりバルブ、ロヂン、テルベンを同時に可成り收率よく収取し得ると考えられる。

筆者等は引続き松根の水前蒸解（その際得られるテルベンとロヂン質）並に本クレアフト蒸解の諸条件及びバルブの紙力性…フィラー材としては適当と認められる…等に關し、更に諸実験を重ね次報に報告する予定である。

尚本件は目下特許申請中である。

終りに當り、本実験の爲に便宜と好意を與えられた廣大（理）松浦博士に感謝する。  
以上

#### 参考文献

- 1) 東・村高: 吳工試報告、No. 3, 27 (1953)
- 2) 中尾・辰巳: 工化、54, 639 (1951)
- 3) 東等: 吳工試報告、No. 3, 17 (1953)
- 4) 右田伸彦: バルブび製紙工業実験法、310 (1952)

## 第8報 クラフトバルブ廢油（トール油）に就て (其の四)

### 有機試薬によるトール油成分分離に就て (其の一)

村高保太郎  
東正十郎

#### I 緒 言

尿素複合体生成による脂肪酸の分離は Herman Schlenk<sup>1)</sup>と Co-worker がすでに各種脂肪酸油脂に就て行い、又桑田勉<sup>2)</sup>らは石油成分の分離に就て報告しているが、筆者等は脂肪酸、脂肪酸及び不飽和物の三成分からなるトール油の成分に就てその分離に本法を應用せんとした。

尿素は極めて弱い堿基性を有し酸と反応して複合体を生成する。この複合体生成を尿素のメタノール溶液中にトール油を加えて脂肪酸尿素の複合体を析出せしめ、これを塩酸分解及び石油エーテル抽出を行つて脂肪酸に富むトール油の成分分離を行つた。

この実験を行つてあたり先づ大豆油を酸化、分解及び抽出によつて得た脂肪酸と尿素との複合体生成状況を調査し、ついでトール油との状況を実験しその結果を次に報告する。

尚この実験に使用した尿素は鹿印一級品、脂肪酸は化学用大豆油を分解して得たものでのコード價は 13.9 (ウイス法) 瞬点は 28°C (透明法) を示し、メタノールはウズラ印試薬一級品であつた。

#### II 實驗の部 (其の一)

尿素にメタノールを加え加温して先づ溶解しこれに脂肪酸を加え清澄に溶解した後 24 時間放置 (12~16°C) に静置し結晶を析出せしめた。これをガラス罐過器にて濾過し吸引と加圧によつて可及的液体を除いて結晶と母液とを得た。母液は蒸溜によつてメタノール分を除いて乾燥しその残渣と結晶(複合体)は共に別々に残渣 (10%) 過量を加えて分解溶解し石油エーテルにて 3 回抽出を行い、水洗、脱水を行つた後溶液を溜去して結晶と母液からの脂肪酸を秤取しつつしてそのコード價と瞬点とを測定した。その結果は第 1 表の通りである。

第 1 表より考察するに、

1) 尿素と大豆脂肪酸との比 (RA) が 1:1 の場合 (No. 1 及び 2) は R の小なるとき複合体の生成あるも大なるときはそれを認めなかつた。

2) RA が 3:1 の場合は 1:1 の場合と異り R の増加に従い複合体生成量が減少即ち脂肪酸析出量が強減した。即ちこの供試大豆脂肪酸の場合その脂肪酸をより收率よく複合体として取得するには RA を 3~5 以上、R を 2~3 の範囲に於て配合することが望ましいことがわかつた。これを図示すると第 1 図のようになる。

尚この実験に伴つて尿素のメタノール溶解度を測定した結果メタノール 100cc に尿素 30g の場合 16°C にて 14.97g を溶解した。従つてこの溶解度を最も好都合に複合体を生成したと思われる No. 14' に適用してみると次式により結晶として析出する尿素 1g は脂肪酸 0.216g を析出させることとなる。

$$\frac{3g \times 0.85}{14.97} = 0.261g$$

$$15 - \frac{14.97}{100} \times 85$$

今この値 0.261 を他の番号に適用してみると実測値と計算値とは必ずしも一致していない。それは供試脂肪酸の組成が各種の不飽和度を異にするもの、混合物なるため尿素との均衡が得られないことに起因するものと考えられる。

3) 複合体として生成した脂肪酸量の少なるものは瞬点が高く又コード價が既述者の指摘された如く現れてゐる。これは即ち複合体の生成は平衡度の高い脂肪酸から選択的に起ることを示している。

#### III 實驗の部 (其の二)

上記 No. 12 の母液より得た脂肪酸 (I.V. 154.5) を試料とし上記のようにこれに尿素及びメタノールを加えて第 2 次及び第 3 次複合体生成実験を行つた。その結果は第 2 表及び第 3 表に示す。

第 1 表

No.	混 合 量			複 合 体 分 解 油				母 波 中 油		
	F.A. g	尿 素 g	メタノール cc	R	外 鋼	F.A. %	L.V.	mp.°C	外 鋼	F.A. %
1	3	3	50	約 8		0				
2	3	3	100	16		0				
3	3	6	50	5.5		多量	(メタノール追加により消滅)			
4	3	6	100	11		0				
5	3	3	35	6	白色結晶	5.7	48.8		淡褐色ゼリ状	94.3
6	3	3	15	2.5	η	28.2	75.0	41	黃褐色油狀	71.8
7	3	9	45	3.7	η	47.9	88.3	35	η	52.1
8	3	9	80	6.6	η	17.5	58.0		η	82.5
12	10	10	50	2.5	η	25.2			η	74.6
13	3	9	35	3	η	55.5	98.5	33	η	44.5
14	3	15	35	2	微黄色結晶	85.0	132.7	28	η	15.0

FA = 脂肪酸 R = 溶剂量/溶質量 (FA + 尿素)

第 2 表

No.	混 合 量			複合体分解油			母 波 中 油		
	F.A. g	尿 素 g	メタノール cc	外 鋼	FA %	L.V.	外 鋼	F.A. %	L.V.
12-1	3	3	15	白色結晶	26.5 (19.7)	122.9	黃褐色油狀	73.5 (54.8)	162.9
12-2	3	9	35	淡黃褐色油狀	61.3 (45.6)	144.4	淡黃褐色油狀	38.7 (28.9)	168.8
12-3	3	15	45	η	57.2 (42.6)	133.0	η	42.8 (31.9)	180.0

括弧内数値は供試の原脂肪酸に対する%を示す。

第 3 表

No.	混 合 量			複合体分解油			母 波 中 油		
	F.A. g	尿 素 g	メタノール cc	外 鋼	FA %	V.I.	外 鋼	F.A. %	L.V.
12-1 12-2-1	3	9	3.5	黃褐色油狀	63.7	157.6	黃褐色油狀	36.3	173.2

第3表の試料は第2表 No. 12-1及び12-2 の母液より得た脂肪酸でそのヨード値は 164.4 であった。

第2及び第3表より考察するに

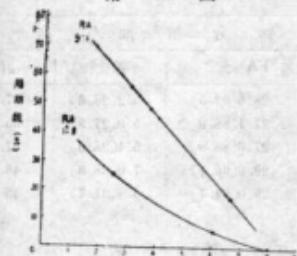
不飽和度の高い脂肪酸は複合体の生成が比較的困難であつたが第2次及び第3次処理により生成することが明らかとなつた。従つて第1次処理に於て適当なる混合比 (No. 14) を行えば約85%の脂肪酸を析出せしめること

が出来る。

#### IV 実験の部 (其の三)

既述実験の第1及び2と同一操作による松脂と尿素との複合体生成につき実験を試み第4表のような結果を得た。この実験に使用した松脂は生松脂の減圧蒸溜によつて得た淡黃色透明 (WW) な塊状物でそのヨード値

第 1 図



第 4 表

No.	混 合 量		複合体分解油	母液中油		
	松脂	尿素	メタノール cc	外 観	固形酸	モード價
9	3	3	35		0	
10	3	9	45	淡褐色塊状	1.2	
11	3	3	15	?	3.4	138.4

は 13.4 であった。

第 4 表によれば少量の固形酸が複合体として析出した如くみえるもこの実験では前述のように過剰に熟成した操作を行なかつたため晶出した尿素に固形酸が附着したものと考えられる。従つて上記混合量程度にては固形酸は複合体を生成しないものと推定出来る。

#### V 実験の部（其の四）

固形酸は尿素と複合体を生成しないことが考えられたので松脂と大豆脂肪酸との混合物につき前記と同様に実験を試み第 5 表のような結果を得た。

第 5 表より考察するに

第 5 表

No.	混 合 量				複 合 体 分 解 油				
	松脂 g	FA g	尿素 g	メタノール cc	固形酸 %	FA %	FA の M.P. °C	FA の外観	添加 FA に対する FA %
18	1.5	1.5	15	35	3.4	44.8	24	淡黄色結晶	89.6
19	1.5	1.5	9	35	3.3	31.3	29	?	65.6
20	1.5	1.5	9	45	2.8	30.6	31	?	61.2
21	1.5	1.5	9	25	3.5	30.8	31.5	?	61.6
22	1.5	1.5	15	25	3.9	41.6	28	?	83.2
23	1.5	3	15	35	5.9	59.0	?	?	88.4
24	3	3	15	35	5.4	39.0	?	?	78.0
25	3	3	9	45	3.0	24.6	白色結晶	?	49.2

1) 固形酸は尿素及びメタノール量の多少にかゝらずその析出量は大体近似値を示し少量であつた。従つて実験の部其の三の推定の如く尿素結晶の單なる附着と認められる。

2) 固形酸に於ては松脂量の多少にかゝらず固形酸量との合計の約 3 倍以上の尿素を添加しメタノール量は約 10 倍以下を用いると含有固形酸量の約 80 % を析出した。(No. 18, 22, 23, 及び 24) 又メタノールの添加量が少しき場合も尿素量が 3 倍程度にては析出量は減少した。

3) 析出した固形酸はその量の多いもの程融点は低く従つて第 1 表と同様に液状不飽和成分をより多量に含有しあることが認められた。

#### VI 実験の部（其の五）

実験の部其の一～四に於て樹脂酸並びに固形酸に対する尿素との複合体生成の状況を実験したがその結果にもとづきトール油に就き同一操作を行い固形酸に富むトール油成分の分離方法即ち樹脂酸と固形酸との分離方法を実験して第 6 表のような結果を得た。

尚この実験に使用したトール油は東洋油脂 KK より入手したもので粗トール油を硫酸分解して塵垢等の夾杂物を除去した暗褐色粘稠油で多量の結晶粒を含み粗の組成のものであつた。

#### トール油組成

樹 脂 酸	固 形 酸	不 鹽 化 物
51.2 %	30.6 %	18.2 %

第 6 表括弧内数値は供試トール油中各成分に対する析出量 % を示す。

尚第 6 表の各成分量を百分率に換算すると第 7 表のようになる。

第 6 表

No.	混 合 量			複合物 分解油				
	トール油 g	尿素 g	メタノール cc	外 輪	樹脂酸%	FA %	不純物%	計%
26	3	15	35	黄褐色粘稠油	3.2(6.3)	28.6(93.5)	5.2(28.6)	37.0
27	3	9	35	?	3.0(5.9)	27.1(88.6)	5.0(27.5)	35.1
28	3	5	15	?	4.4(8.5)	27.6(88.8)	5.1(28.0)	37.1
29	3	5	10	?	11.6(22.6)	29.6(96.7)	7.0(38.3)	48.2
30	3	7	15	?	10.4(20.3)	29.0(94.7)	5.8(31.7)	45.2

第 7 表

No.	樹脂酸%	脂肪酸%	不純物%
26	8.7	77.3	14.0
27	8.6	77.2	14.2
28	11.9	74.5	13.6
29	24.1	61.5	14.4
30	23.0	64.2	12.8

No. 26 は No. 14 及び 18 に準じて No. 27 は No. 13 及び 19 に準じて比較実験したものであるが両者共脂肪酸析出量はその含有量に対し約 90%を示し予備的実験以上の数値を示した。

No. 28~30 に於ても約 90%の析出量をみたが溶剤量が少なかつたため樹脂酸の附着が相当多量となり脂肪酸に富むトール油の採取がやや不充分であった。

不純物は第 7 表の如く何れの場合も 10%以上を含み処理前の数値と甚しい減少を示さなかつた。これは松脂の場合の如く結晶との附着とメタノールに易溶性でないためと認められる。即ち不純物 0.35g をメタノール 10cc にて処理するに 12°C に於て不純物 46.5% を示した。

尚 No. 26 等の結果よりして比較的多い尿素及び滑剤を使用し第 2 次の反復複合体生成分離を行えば脂肪酸に一番富む成分を分取出来る可能性が考えられる。

以上の如く諸実験によつてメタノール等の混合比の如何によつて比較的脂肪酸に富むトール油の採取をなし得たが結晶との附着等によつて不充分の点が幾つられたので更に次の実験を試みた。

#### Ⅷ 実験の部（其の六）

No. 26 及び 27 の場合その認証に際しベンゾール 20cc を 4 回にわけて複合体を洗い附着物の除去を行つた。そしてその複合体より前記のように成分定量を行つた。その結果を第 8 表及び第 9 表に示す。

括弧内數値は供試トール油中各成分に対する析出量% を示す。

第 8 表の各成分量を百分率に換算すると第 9 表のよう

第 8 表

No.	析出量%	樹脂酸%	脂肪酸%	不純物%
31 (No. 26)	22.9	0.1(0.2)	22.1(72.2)	0.7(3.8)
32 (No. 27)	25.5	0.2(0.4)	24.4(79.7)	0.9(4.9)

第 9 表

No.	樹脂酸%	脂肪酸%	不純物%
31	0.3	94.8	4.9
32	0.4	93.9	5.7

になる。

第 9 表より明かに如くベンゾールによる複合体の洗滌は附着しあると考えられる樹脂酸、不純物等を大部分除き得て脂肪酸に富んだものを得ることが可能であるが一方樹脂酸と同様に附着している脂肪酸も溶解し逃出があることを認められる。

#### 総 結 論

1) メタノールを溶剤として脂肪酸と尿素との複合体を生成させる場合樹脂酸に比較して脂肪酸はより選択的に複合体を生成する。

2) トール油に対して上述の処理を行えば脂肪酸に富むものを生成するが不純物が相当多量に含有された。しかし乍ら複合体のベンゾール処理を行えば比較的純度の高い脂肪酸を分離することが出来た。

3) 1) の場合脂肪酸は底細に述べある如く飽和酸が不飽和酸より比較的容易に複合体を生成し可成純度高く選択的に分離されることを認めた。

終りにあたりこの実験に終始恵んで教示と鞭撻を賜えられた広大(理) 松浦博士に深謝する。

#### 参 考 文 献

- J. A. Chem. S. 5001 No. V. 72 (1950)
- 柴田; 工化 56 (1953)
- 櫻井; 工化 57 (1954)

## 松根油化工の研究（第9報）

クラフトパルプ廃油（トール油）に就て（其の五）

有機試薬によるトール油成分の分離（其の二）

東 正十郎

\* 熊本寛司

村高保太郎

\* 岐工試実習員

## I 緒 言

既報第8報に於て筆者等はトール油成分の尿素複合体生成に依る分離試験の結果尿素が脂肪酸より選択的に複合体を生成することを報告した。

D. Emerson<sup>1)</sup>の著書 The Technology of Tall oil 中に該油の精製法の一報としての Harris, G. C. <sup>2)</sup> 所有の U.S. PAT. を見てそれが追試確認と反応条件の選定のための諸文献を行つた。

即ち Harris (シクロヘキシルアミンのアセトン溶液を等量のトール油のアセトン溶液に加えアセトン不溶解のレヂン酸とシクロヘキシルアミンとの複合物(沈澱)を懸濁洗浄後 190°C 加熱或は硫酸処理によつて分解し高純度のレヂン酸がウツドレヂン又はガムロデシン中のレヂン酸と本質的に同一組成だと前記著書の簡単な抄録中に述べてゐる。

前報に於て筆者等は尿素がトール油中の脂肪酸と選択的に複合体を生成することを述べたが本報告のシクロヘキシルアミンを用いる方法では前者と反対に樹脂酸が選択的に複合体をより容易に生成し分離されること及び溶剂アセトン含水量や使用溶量並びに使用シクロヘキシルアミン量が複合体生成量に及ぼす影響等につき実験を重ねたそれらの結果を次に報告する。

## II 実験法

## 1) 実験試料

- (a) 大豆脂肪酸……市販大豆油の餾化、塩酸分解、精製脂肪酸
- (b) 松脂……生松脂減圧蒸留、ガムロデシン (WW級)
- (c) トール油……本社某社、硫酸分解、水洗、粗トール油
- (d) シクロヘキシルアミン……東京化成工業製 (C.P.)
- (e) アセトン……石津製薬製 (C.P.無水)

## 2) 実験方法

100cc 容三角フラスコに試料を入れアセトンにて溶解後シクロヘキシルアミンアセトン溶液を添加、更にシクロ、アセトンの空容器を洗滌した残部アセトンを最後に加え所定温度 (20°C) に24時間放置後 20°C 以下に濾別し新アセトン溶液にて洗滌、複合体は滤紙と共に 105°C 以下燥、秤量し一部の複合体に就ては更に 10% 硫酸にて加熱にて乾分解精製した。

又滤液はアセトン除絶後その量を測定、一部その性状を簡易精製分離と共に試験した。

## III 實験結果とその考察

## 1) ロヂン酸との反応

使用溶剤及びシクロの量の相異が生成複合体量に及ぼす影響に就き試験した結果を第1及第2表に示す。

第1表 シクロロジン量の影響

実験 No.	配 合		配 合 比		複合体 (30ccアセト ン溶)	Filtrate (アセト ン溶)	複合体 Filt	complex m.p. (°C)
	ロジンgr	シクロロ ジンgr	アセトンcc	シクロロ ジン/アセト ン				
1	4	0.25	12	1/16	3	1.1gr	3.4	4.5gr
2	4	0.5	12	1/8	3	1.8gr	2.8	4.6
3	4	1.0	12	1/4	3	2.0	2.6	4.6
4	4	2.0	12	2/4	3	4.8	0.1	4.9
5	4	3.0	12	3/4	3	5.0	0.1	5.1
6	4	4.0	12	4/4	3	5.1	0.1	5.2

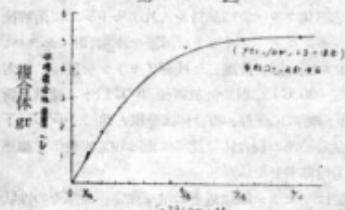
第2表 溶剤(アセトン)量の影響

実験 No.	配 合			配 合 比		complex (30ccアセト ン洗滌)	Filtrate (溶剤濾過)	Comp + Filt	mp (°C) C=Complex F=Filtrate
	ロジンgr	シクロCC	アセトンCC	シクロ/ロ ジン	アセトン/ ロジン				
7	4	1	8	1/4	2	—	0.45	—	(f) 55.0
8	4	1	12	1/4	3	4.1	0.9	5.0	
9	4	1	20	1/4	5	3.7	1.1	4.8	(e) 150.0
10	4	1	32	1/4	8	3.9	0.7	4.6	(f) 55.0

第1表より明かなる如くシクロ量の増加と共に複合体生成量が増す傾向にある。アセトン/ロジン比3の場合、ロジンの15%のシクロを用いると殆ど完全に近くロジンがシクロと白色の樹脂状複合体を生成して沈澱する。尙此のシクロアセトン液をロジン、アセトン液に混ぜする際確かな発熱反応を伴う事を認めた。

溶剤比の大なる程複合体收得量が減少して居る事は複合体がアセトンに幾分可溶性である事を示し、又洗滌溶出量も過多になつてはいかぬ事を示して居る。第1表の結果を図示せば第1図の如くなる。

第1図



### 2) 脂肪酸及び脂肪酸、ロジン酸混合物との反応

次に大豆脂肪酸を始め他の各種の脂肪酸並に油脂等に

就きアセトン溶剤を用いてのシクロヘキシルアミンとそれらとの反応を実験した結果を第3表に示す。表より明かなる如し、脂肪酸はロジン酸に比しシクロとの複合体生成率低く、明かにシクロがロジン酸と複合体生成の選擇性に富んで居て且つ前8報記載の尿素の場合と正反対であることが認められる。

尚脂肪酸の場合複合体の融点はロジン酸のそれに比し遙かに低いことは選択性と共に実際工業的分離の場合より有利なことであろう事が併せ考えられる。

第3表よりして脂肪酸のエステルはシクロと殆んど結合せず飽和酸が不饱和酸より、又不饱和度高きもの程複合体が生成し難いことは前報尿素の場合と全く逆である事が知られ、興味深いものがある。

複合体と醸造乾燥物との收率合計が100%を越すのは用いたシクロが各々に存在する為である。因みに大豆脂肪酸の組成は第4表の如くで No. 11では、No. 12に比しより不饱和度高きものを多く含有する。

No. 17のロジン酸と大豆脂肪酸との等量混合物に対するシクロの反應結果はその複合体量からしてロジン酸が殆んどシクロと結合離別されたことが即時に行つたその複合体の塩酸分解收得率の高融点からして明かにロジン

第3表 脂肪酸との反応

実験 番号	配 合			配 合 比		complex*		Filtrate		m.p.(°C) of complex	
	原 料 名	gr	シクロ cc	アセトン cc	溶剤/ oil	シクロ/ oil	gr	yield %	gr	yield %	
11	大 豆 脂 肪 酸	4	2	12	3	1/2	0.29	7.25	3.7	95.0	50.0
12	オ レ イ ン 酸	4	2	12	3	1/2	2.52	63.0	2.46	61.5	46.5
13	ステアリン酸	4	2	12	3	1/2	7.52	188.0	0.2	5.0	61.5
14	オ レ イ ン 酸	2	2	12	3	1/2	4.52	113.0	1.0	25.0	43.0
15	大 豆 脂 肪 酸	4	2	12	3	1/2	0.07	1.75	4.0	100.0	—
16	亞 蘭 仁 油	4	2	12	3	1/2	0.02	0.5	4.5	112.0	—
17	ロ ジ ン 酸	4	2	12	1.5	1/4	4.1	51.2	—	—	—

\* 30ccアセトン洗滌 105°C乾燥後の收得量測定は 20°Cにて行つた。

第4表 大豆脂肪酸の組成 3)

大豆油	飽和脂肪酸			不飽和脂肪酸			不飽化物
	バルミチン酸	ステアリン酸	アラキチン酸	オレイン酸	リノール酸	リノレン酸	
%	2.4~6.8	4.4~7.3	0.4~1	32~35.6	51.5~57	2~3	0.5~1.5

膜のみが選択的に分離された事が知られる。斯る結果から筆者らは、クラフトバルブ乳液からの副生トール油の組成が既報の如く樹脂酸が脂肪酸30%、不飽化物20%である点からトール油の成分々離にその適当な使用法を講ずれば Harris が Patent を取つた内容が明かとなり、又新しき別の方法を検討充実し得るものと考えて本論たるトール油に就きシクロ、とのアセトン溶剤下の反応を試験検討した。

### 3) トール油との反応及びその成分々離状況

供試トール油の組成は前報(第8報)記載のものと同様第5表の如きものであつた。

実験結果は第6表に示す。

第5表 供試トール油 (AV=147.4)

成分	樹脂酸	脂肪酸	不飽化物
%	51.2	30.6	18.2

実験番号 No 20 は、No 19 の処理物に就き第2次のシクロとの反応分離を行つたもので、明かに第2次処理に依つて第1次に於て処理物に落ちたロジン質が回収出来る事が分る。本実験では少量のシクロを用いたが、之を適量用うる事に依りより選択的にトール油中の樹脂分が複合体となつて、他2成分から分離收得され得るであろう事が分る。

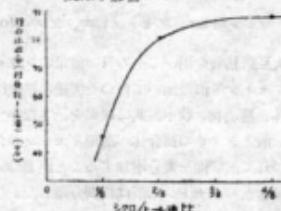
尚 No 19~20 に亘る2次処理の結果得られた複合体合計は本実験の如く少量のシクロに依る2次分離に於ても原料トール油 20gr 中約 10gr のロジンから 10.3gr を

得る事は出来た。又第1次複合体 9.3gr の塩酸分解の後得たロジン残質は 7.1gr にしてその組成試験の結果は第7表の如く、尚多量の樹脂酸以外の成分を含んで居たが前記の如く脂肪酸とシクロとの複合体が融点低きことよりして適當な濃硫酸法或は溶剤洗滌を改良工夫せば、より純度高く樹脂酸分を複合体から採取分離し得るであろうと考えられる。

第7表 No.19の分離複合体、塩酸分解物の組成

成分	樹脂酸	脂肪酸	不飽化物
%	56.85	26.35	16.80

第2図 シクロ量がトール油の複合体量に及ぼす影響



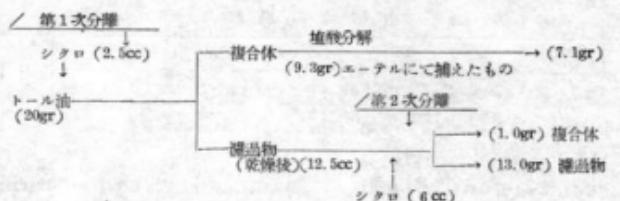
尚実験 19~20 のシクロ 2 次処理に依る分離状況を表示せば次の如くなる。

### 4) アセトン(溶剤)含有水分の影響

次に供試アセトン(石油ベンゼン 3 倍容との混溶試験

第6表 トール油との反応(トール油 20gr の場合(C)は 50cc アセトンにて洗滌)

実験番号	配合			配合		Complex		Filtrate		備考
	トール油 gr	シクロ cc	アセトン cc	アセトン/トール	シクロ/トール	gr	%	gr	%	
18	4	1	12	3	1/4	2.6	65.0	2.2	55.0	*
19	20	2.5	60	3	1/8	9.2	46.0	12.5	62.5	19の(F)
20	* 4	2	12	3	1/2	0.3	7.5	4.5	112.3	を原油に
21	20	5	60	3	2/8	16.4	82.0	6.5	32.5	使用
22	20	10	60	3	4/8	17.8	88.9	6.6	33.0	



の結果白濁なし……無水)に一定量の水分を含有せしめ溶剤としてアセトンの水分が複合体收量に及ぼす影響——換算せば、ロヂンとシクロとの複合体の含水量アセトンへの溶解状況の相異の大略を知る爲の実験を行つた結果を第8表に示す。

第8表 アセトン水分の影響

アセトン含有率 %	complex yield /Rosin %
absolute	99.25
1	125.25
2	124.15
3	131.25

註 本実験配合は次の如し  
ロジン酸4gr、アセトン12cc、シクロ2cc

又別に大豆脂肪酸を用いてその1.3倍量のシクロ、各種含水度アセトン8倍量用いて行つた実験の結果はいずれの複合体、残渣物、收率%共に相異を示さなかつた。即ちロヂン酸とシクロの複合体が溶剤アセトンの含水量の低下につれて溶解性を幾分増加することが認められた。尚5%含水のアセトン溶液は白濁分離した。

## 5) 脂肪質の屈折率に就て

順序が逆になつたが5頁記載第3表各種脂肪族脂肪質

の屈折率を測定した結果を表(第9表)に示す。

## 6) その他の考察

a) シクロヘキシルアミンに就て

別名(ヘキサヒドロアニリン) Hexahydroaniline,  
(アミンシクロヘキサン) Amine cyclohexane

C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>2</sub>	
Mol. WT.	99.17
Col., Liquid	
屈折率	1.43716
比重	0.819 20/4
沸点	134°C

b) アニリン C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> 及び尿素 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>に就て前者はリトマス中性なるも極基性を有し、酸と結合して結晶性の塩(硫酸アニリン、硫酸アミニン)を作り又後者は極めて弱い極基性を有し、酸と結合して水に可溶な塩を生成する(硫酸尿素)又尿素は NH<sub>2</sub> を 2 個有するも極基性として作用することは公知の通りである。

c) 前記シクロヘキシルアミンはロヂン酸の如き高分子性のものに、尿素は直鎖状化合物に、より選択的結合をなすこと、又アニリンとロヂンとのアセトン溶液下反応は複合体を20°Cで生成せぬ事を他の実験で確認した、

第9表 脂肪酸等とシクロ反應残渣物の屈折率

実験 No.	油 名	測定温度 (°C)	屈 折 率		
			原 油	filtrate 説アセトン	filtrate 説シクロ *
11	大 豆 脂 肪 酸	40	1.4655	1.4805	1.4785
12	オ レ イ ン 酸	40	1.4505	1.4680	1.4592
13	ス テ ア リ ン 酸	70	1.4370	1.4589	1.4423
14	オ レ イ ン・ス テ ア リ ン 酸	70	1.4400	1.4448	1.4614
15	大 豆 油 脂 肪 酸 メチルエヌテル	40	1.4620	1.4665	1.4557
16	亞 麻 仁 油	40	1.4760	1.4875	1.4882
—	シクロヘキシルアミン	40	1.4660	—	—

\* 残渣物アセトンしたものを130°C以上に加熱シクロ分を除去

筆者らは、ロヂン酸、脂肪酸へのそれらシクロ、及び尿素の選択性的な複合体生成の相異がその構造の違いによるが、その極端性の強弱、分子量の大小、分子結合力の相異等その他の事項によるものか更に実験を重ねて複合体生成の理論に迄及び且つ同時に他の有機物を以て、より収率よくトール油中の樹脂酸、脂肪酸、のいずれかを分離し得る方法を究明致し度く考える。

#### IV 結 言

1) シクロヘキシルアミンはロヂン酸、脂肪酸二者の内前者に対し、より選択性的に複合体を生成する。

2) 脂肪酸の中、シクロは不饱和大なる物質複合体を生じ難く、メチルエスカル、或はダリセライドに対しては複合体を殆んど生成しない。

3) トール油中の樹脂酸分とシクロは可成り選択性をもつて複合体を作る様である。

4) 使用アセトンの含水量の増加は、ロヂンーシクロ反応の際複合体の生成量を増加する傾向がある。

終りに当り本実験の爲に色々有益な御教示御指導を賜わった広大(理)松浦博士に深謝する。

#### 参考文献

- 1) D.L. Emerson; Paint oil and chemical Review Nov. 24 13 (1947)
- 2) Harris, G.C.; Pat. 2,419,211 U. S. (April 22, 1947)
- 3) 土屋知太郎; 実用油脂便覧 2739 (1948) 三版
- 4) Handbook of chemistry and Physics, twenty-seventh Edition ; 732 P.

## リグニンの利用研究(第1報)

チオアルカリ・リグニン樹脂に関する基礎的研究

著者名

東 正十郎

金屋 敦三四子

著者名

## I 緒 言

一般にバルブ工場は、リグニンの有効なる利用の研究が達成されて初めて完成されるものと云われている<sup>1)</sup>。バルブ工場に於て、木材の 50 % に相当する「セルローズ」分を取つた幾部の有機物質中主要なものはリグニンで、特に S.P. (硫酸酸法) 工場に於てはその開発リグニンからワニリン、可塑剤、鞣皮剤、粘結剤を少量乍ら作り、或は別に溶液中の溶存酸性物質からの酒石酸等が行われているが、大部分のリグニン等の有機質は從らに海水中に放流されているに過ぎない。実に我が國に於て廃棄されるリグニンの年間量は、全バルブ工場に於ては 50 万屯を優に超すであろう。

又、ソーダ法 (A.P.) 並にクラフト法 (K.P.) の工場に於てはアルカリの回収の爲溶液リグニンを燃料としているが、近時群小 A.P. 工場の K.P. 式蒸解への推移からして、クラフト法による蒸解液がアルカリ回収用の燃料としても経済的採算点に達せず、アルカリと共に海水に流入されている傾向が大きい。

此等回収利用される事なく廃棄されるリグニンを何か有効な化学工業原料たらしめる一助にもと、又群小企業の放棄溶液の活用にも應用が利けばと願い、加えて特殊用途に供する「エノール」樹脂代用としての関心から以下に述べるクラフト法黒液から硫酸処理沈降採取したチオアルカリ・リグニンを用いての樹脂化への基礎的研究を行つた。

## II 実験試料

本実験に用いたクラフト法黒液は、当場の 1.5 立鉄製オートクレーブで赤松を次の如き条件で蒸解した場合の廃液である。

硯化度……… 25~30%

薬品量 (対絶乾材) ……… 25%

水量……… 5 倍水

最高温度……… 到達 1hr. 持続 2.0~2.50hrs

## III リグニン収量に及ぼすPHの影響

1) ソーダ法黒液からリグニンを採取する場合、其の方法や後処理に依つて其のリグニンの反応性が著しく相違すると云われている。就中八瀬等<sup>2)</sup>はクラフト法黒液に就て硫酸ニッケリグニンを沈殿せしめ、各 PH 値に依つて其のリグニンとフォルマリンとの反応性を動力学的に比較し、PH 7 で沈殿せしめて風乾したリグニンが最も反応性大であると報告しているが、筆者等は II で得た黒液に就き各 PH 每の沈降リグニン値を遠心分離、沈殿 (2 回) 行い、風乾せしめて PH 値とリグニン収量との関係等を塩酸中和に就て明らかにした。

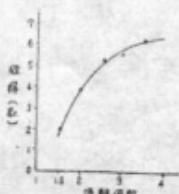
2)  $\text{BaCl}_2$  (20%) 溶液を黒液に加えて後、フェノールフタレンを指示薬として  $\text{N-HCl}$  にて黒液中の  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$  を中和滴定する方法<sup>3)</sup> に依つて、上記黒液 100cc に就き  $\text{N-HCl}$  ( $f=0.969$ ) にて中和に要せし  $\text{HCl}$  量を求めた所 30cc となつた。

中和所要  $\text{HCl}$  量 30cc の 1.5~3.5 倍を用いて、上記黒液を中和した結果を第 1 表及び第 1, 2 図に示す。

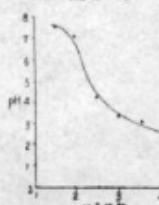
第 1 表 (黒液 100cc に就き)

No.	所要 $\text{HCl}$ 量 倍数	$\text{N-HCl}$ 使用量	滤液 PH	粗リグニン gr.	收率 %
1	1.5	45cc	7.6	1.9575	1.96
2	2.0	60	7.2	3.9005	3.90
3	2.5	75	4.2	5.3015	5.30
4	3.0	90	3.4	5.4005	5.40
5	3.5	105	3.3	6.2860	6.29

第 1 図 (yield)



第 2 図 (PH)



図表から明らかな如く、PH が小となる程收率が増加する。然しその場合、リグニン質が纖維素となる。又收率大なるもの程淡色（黄色粉末）になる傾向がある。

#### IV 採取粗リグニンの成分

八演等はクラフト黒液を硫酸でリグニン分を沈澱せしめ、PH 7 の場合、收得リグニンの收量は 50% / I の場合で、此れは全固形分の 1/3 に相当し、その成分は灰分 2 ~ 6%、ペントザン 1.8%、硫黄 2.5 ~ 3.0%、リグニン 92 ~ 95% の組成であったと報じているが、筆者は次の黒液を HCl にてリグニン質を沈降せしめ、遂に洗滌後風乾し、その收得率及びそれが成分組成を試験した。

1) 供試赤松クラフト蒸解黒液	
比 重 (20°C)	1.040
全固形分	8.07%

#### 2) 粗リグニン收得

黒液 1 升に対し工業用 HCl	..... 100cc
滤液 PH	..... 2.6
風乾リグニン收得率	..... 6.21%

#### 3) 粗リグニン成分試験 (第 2 表)

第 2 表

成分	水 分	灰 分	リグニン	ペントザン	硫黄 (エシカ法)
%	14.50	5.76	73.48	2.83	1.68

リグニン分は、常法の 72% 硫酸法、ペントザンは 12% HCl 蒸溜からのフロロゲルシット法により定量した。

#### V アルカリ触媒下に於けるホルマリンとの反応

1) IV 得たリグニン質は純リグニン 74% 程度のもので、当然その反応性も純リグニンに近い。PH 7 近りで採取したものに比し劣る事が考えられるが、筆者はこれ

とアミン、フェノール、ホルマリン及びフルフラールとの反応を無觸媒、酸、アルカリ触媒下に行つて、可成り良質のロヂン質を生成せしめたので、八演、上代等が KOH に溶解せしめたリグニンに各モル濃度比のホルマリンを添加して動力学的に反応性を実験せるに鑑み、筆者は次の如く 0.5N-NaOH に溶解せしめた粗リグニンに 1 : 1 ~ 1 : 3 のモル比に HCHO を添加し、100°C に於て一定時間反応せしめ、モル比 2 ~ 3 過りに於て最大の反応性あるを認めた。

最初の 60 分には HCHO と NaOH との反応が相当進行し、リグニンとの反応による粘度上昇の逆な粘度低下を No. 1 の場合示している事が分る。

2) 次に HCHO と NaOH との初期反応完結後、リグニンを添加する八演等の提案に従い、次の如く配合をなし、第 4 表の結果を得た。

第 4 表 ~ 1

No.	基 墓 液		添 加 リグニン 液 (加温溶解)	合計
	HCHO	水 0.5N NaOH		
5	8cc	20cc	20cc	4gr/0.5N NaOH 20cc
6	12cc	8	8	8cc

第 4 表 ~ 2 括弧内数字は相対粘度

No.	基 墓 液 の 比	リグニン 液 添加直後	100°C 加熱			
			1hr 加熱後	30 分	60 分	90 分
5	66.7 秒	59.2	75.0 (1.000)	76.1 (1.012)	77.0 (1.026)	77.7 (1.035)
6	65.6	66.3	78.6 (1.000)	84.71 (1.079)	80.8 (1.029)	82.3 (1.048)

第 3 表 (オストワルド粘度計 at 20°C)

No.	リグニン	フェノール	ホルマリン	リグニン濃度	調合時	100°C				備 考
						30 分	60 分	90 分	150 分	
1	4gr.	—	8cc	3%	62.4 秒	61.3	61.4	61.7	60.6	落下秒数
					1.000	0.982	0.984	0.989	0.971	各欄相対粘度
2	4gr.	—	4cc	5%	65.8	69.5	69.8	71.6	—	酸性下褐
					1.000	1.040	1.061	1.087	—	色片板状結晶を生ず
3	—	4gr.	4cc	5%	62.7	64.2	65.1	64.5	—	桃色狀白済化す
					1.000	1.022	1.053	1.028	—	
4	2gr.	2gr.	4cc	5%	配合時、直ちに沈澱生ず。アルコールの少量に溶解、多量に 漏出、常温時急速反応性を認む。					

① No. 6 は加熱後30分既に初期縮合物の沈澱を生じ、  
既に粘度の低下を来せしものと考えられる。

No. 5 と No. 6 を比較するに、リグニンに対し 2 倍よりも 3 倍の方が幾分反応性が大の様である。アルカリ觸媒下には、リグニンとフェノールとが常温で反応を起し、直ちに沈澱を生ずるは、リグニンとフェノールとの反応性の可成り大である事がよく分る。

## VI 結 言

1) クラフト法蒸漬から、HCl によって沈澱せしめて得るナオアルカリ・リグニンの收得率は、PH の小になるに従い増加するも、反応性の点に於て難点があるが、特殊な用途のレジン原料として使用可能である。

2) PH 2.0 附近で得た粗リグニン中にはリグニン分 74% で、その收得率は 6.2% であった。融点は 198°C

3) ホルマリンと粗リグニンとの反応は、NaOH 溶解下に粗リグニン：ホルマリンモル比 = 1 : 2 ~ 3 通りでよく反応を起す事を粘度変化により認めた。

4) 常温下、アルカリ溶解のリグニンは、ホルマリン

の存在下溶解フェノールと直ちに反応し、その反応性の大なる事を認めた。

5) 特殊用途に供するリグニンレジン用リグニンには PH 2.0 で HC 分離して得たものでも充分使用可能である事を認めた。

終りに当り、本実験の爲に試料の提供を得た東洋バルブ株式会社、又本研究の爲常に良き協力と熱意を寄せられた当場佐々木寛氏並に本実験の一部を担当された夏期実習生、上田史郎君並にリグニンの後黄分定量を担当された藤井健三氏に感謝する。

## 参 考 文 献

- 1) 原木: バルブ及び紙、97P.
- 2) 八瀬: リグニンの化学、704 P. (1947)
- 3) 八瀬: 上代: 工化(昭和24)、52, 306
- 4) 右田: バルブ及び製紙工業実驗法、310 P.
- 5) 八瀬・上代: 工化(昭和24)、52, 306~308P.

## 活性炭の研究(第2報)

ヴィニル合成廢觸媒より金屬の回収について(其の一)

宗重文夫

### I 緒言

塩化ダイニルの合成は醋酸ダイニル合成と共に工業的には専ら氣相法が行われている。即ち塩化水素とアセチレンの混合ガスを觸媒の下  $170\text{~}200^\circ\text{C}$  で反応させているが、その際使用される觸媒の種類は極めて多岐知られているも現在の実験的見地を含めて昇汞が最適と認められ<sup>1)</sup>、粗体としては活性炭が主として用いられていている。

昇汞付活性炭触媒は使用中に昇汞が昇華し、アセチレンの重合、不純物等のために活性炭の被着能が劣化し且つ昇汞の一部が甘汞又は水銀に還元するために活性が低下するが、その再生のために昇華法で活性炭に昇汞を送る方法<sup>2)</sup>、水銀蒸気を加熱した活性炭上に送る方法<sup>3)</sup>などが研究されている。又 LG. の報告によると<sup>4)</sup> 升汞 10%被着の活性炭触媒を使用し  $120\text{~}200^\circ\text{C}$  の反応温度で合成している工場に於て触媒の壽命は 6 乃至 10 ヶ月であるといわれている。

一方醋酸ダイニル合成に於ては現在工業的合成の基礎をなしている Ushakov 氏<sup>5)</sup>の方法によると醋酸カドミウム又は醋酸亜鉛を活性炭又はシリカゲルに被着せしめたものを触媒として醋酸とアセチレンの混合ガスを氣相法で反応せしめている。更に醋酸亜鉛付活性炭触媒の使用に於て主触媒である醋酸亜鉛の変化のみならず助触媒なる活性炭の表面被着によつても触媒の活性は減少しする。触媒の壽命はガス流速、反応温度、その他の影響をうけるが、LG. の報告によると<sup>4)</sup> 活性炭に 15% の亜鉛を附着させたものを用い最経済的に作業を行つた場合触媒の壽命は 2 ヶ月であるといわれている。

以上述べた如き触媒能劣化活性炭より被着されている水銀、亜鉛等を回収し且つ処理後の活性炭は賦活して活性を復し再生することが望ましく、筆者は夫々の廢触媒炭中の金屬含有量を測定し次で回収の基礎的実験を試みた。

### II 废触媒炭中の金屬含有量

試料としては塩化ダイニル合成工場二社より废触媒炭として出された昇汞付活性炭三種類(A.B.C)と醋酸ガ

イニル合成工場一社よりの醋酸亜鉛付废触媒炭一種類(D)のものより無作為に抽出した。

#### A) 塩化ダイニル废触媒炭中の水銀の含有量

最初活性炭に被着させた昇汞は觸媒として使用中一部は還元されて甘汞又は金属性水銀になつてゐると考えられる。従つて定量法としては試料活性炭を粉末にし濃硫酸に於て煮沸後水銀の揮発逃散せぬ様出来得る限り硝酸を蒸発せしめ、次で中和、鉄分を除去後硫化水銀を生成し Volhard 氏法により硫基塩となして一旦溶解し硫化水銀を再沈澱させ且つ夾雜せる硫質を溶去して秤量した結果は第 1 表の如くである。

第 1 表 废触媒炭中の金屬含有量

試料	成分	水銀(%)	亜鉛(%)	鉄(%)
A	5.85	—	0.85	
B	4.87	—	1.43	
C	4.42	—	0.65	
D	—	6.08	0.001	

#### B) 醋酸ダイニル废触媒炭中の亜鉛含有量

活性炭に被着せしめた醋酸亜鉛は觸媒として使用中一部は醸酸亜鉛と醋酸に分解されているとも考えられるので定量法としては粉末にした試料活性炭に醋酸を加え煮沸処理、濃硫酸後塩化アンモニウム、苛性ソーダを加えて鉄分を除去し次で過酸化水素にて醸酸亜鉛の沈殿をつくりビロジン酸亜鉛として定量した結果は第 1 表の如くである。

### III 塩化ヴィニル废触媒炭よりの水銀回収

#### 基礎実験

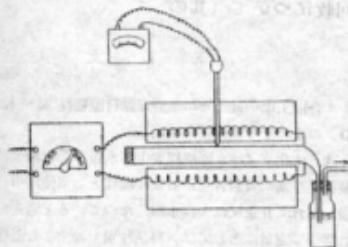
回収方法としては废触媒炭の加熱によつて生ずる塩化第二、第一水銀及び金属性水銀の蒸気を生石灰層に通ずることによつて塩化物を還元し金属性水銀として得る Rose 氏法を採用した。

#### A) 実験方法

内径 1.5cm、長さ 80cm の石英管の一端を石綿、粘土などにてアダプタを取り付け水中に導き、石英管中は石

錫にて夫キ炭酸マグネシウム、活性炭、生石灰層にわけて充填し第1図に示す如く水平にして電気炉中に入れた。

第1図 実験装置



生石灰は $1000^{\circ}\text{C}$ 、3時間焼成したものを用い、蒸溜温度は $500^{\circ}\text{C}$ 、反応時間2時間は一定条件に保つた。

## B) 実験結果

試料として前記A,Bの廢觸媒炭10gr. 罐を用いた場合の実験結果は第2表の如くである。

水銀蒸気の完全漏出のため反応終了時に炭酸ガスの気流を送る方法は收量良好なるも石灰の連続使用には適さない。反応初期より空氣送入は生石灰の還元能力減退と生石灰上の反応時間短縮のため收量極めて不良なり。

活性炭10gr. 处理に生石灰層は10cmで充分であるが操作前に焼成しないと還元力不充分であり且つ4mm炭なれば試料は予め粉砕する必要ないことが認められた。又水銀蒸気の漏度を防ぐため管の一端は密閉し管内気圧を負にして作業することが望ましい。

この方法による回収法は熱分解により生ずる塩素ガスが石灰に吸収されるので鋼管を使用し得るのが特徴である。

## IV 塩化ビニル廢觸媒炭より蒸溜のみによる回収法

鉛錫中に活性炭のみを入れ $500^{\circ}\text{C}$ に煮沸し塩化第二、第一水銀及び水銀の蒸気をコクス光管塔に導き甘油は白色粉末として金屬水銀と共にそのまま回収し、昇汞は酸性水溶液として得る。この場合塩化水銀の蒸気は熱及び活性炭により一部還元されて水銀と塩素ガスに分解するため回収液は塩酸性となり且つ塩素ガスにより銅錫が侵蝕されるため長時間作業は不可能である。

この方法によつて得た商品物は1.5%の甘油、0.27%の金屬水銀を含むが塩酸性溶液中の金屬含有量は第3表の如くである。

第3表 蒸溜溶液中の金屬含有量

試料	成分	
	水銀	鉄
活性炭Aの蒸溜液	4.22 g/l	5.23 g/l

上記の方法によつて得た酸性水銀溶液より水銀を回収するには酸性になると同時に中和し金屬アルミニウム板を浸漬してアルミニウムと水銀の置換反応により金屬水銀として得る方法が收率良く最も經濟的と思われる。

## V 結 言

i) 塩化ダイユル、醋酸ダイユル合成に使用せる廢觸媒炭中には水銀及び亜鉛が夫々5乃至6%含有していると思われる。

ii) 昇汞付廢觸媒炭より生石灰を用いて比較的經濟的に且つ良收率を以て金屬水銀を回収し得る。

水銀回収処理後の活性炭についてJ.I.S.により測定したベンゾール溶解力は16乃至20%の値を示していた。この活性炭を通常の試活処理すれば活性能を再生し得るが、蒸溜により得た酸性水銀溶液中からの置換による水銀の回収並に醋酸亜鉛付觸媒炭より温水抽出による醋酸亜鉛の回収と共に次報に述べようと思う。

第2表 廉価触媒炭より水銀の回収

試 料	種 別	重 量	粉 碎	反 応 条 件				水銀の回収量	
				生 石 灰	生 石 灰 層	気 流	管 内 圧	回 収 量	回 収 率
A		10gr.	未 粉 碎	燒 成	10cm	炭酸ガス	負	0.590gr.	100%
A		タ	粉 碎	タ	タ	タ	タ	0.550	95
B		タ	未 粉 碎	タ	タ	タ	タ	0.465	96
B		タ	タ	タ	タ	無	タ	0.268	55
B		タ	タ	無 燃 成	タ	炭酸ガス	常 圧	0.152	31
A		タ	タ	タ	タ	空 気	タ	0	0

終りに臨み本実験のために試料の提供と深き関心を與せられた岩国市興國工業K.K. に深謝する。

以上

### 参考文献

- 1) F. Patat; *Helv.* **32**, 783 (1949)
- 2) H.M. Stanley; *C.A.* **1949**, 3024
- 3) J. Boseler; *C.A.* **1949**, 3024
- 4) J.M. DeBell; "German Plastics Practice"  
P. 41 (1946)
- 5) S.N. Ushakov; *Ind. Eng. Chem.* **36**, 561  
(1944); *C.A.* **1941**, 3961
- 6) L.W. Green; *Chem. & Eng.* **54**, July, 98  
(1947)
- 7) 龍川 敏・吉村久男; 有合協 **3**, 報 60 (昭20)

## 葉綠素に関する研究(第1報)

葉綠素の化学と予備実験結果について 文 伸一

藤井 健三  
金屋 敦三四子

## I 緒 言

近年医薬、化粧品、色素工業等の広範囲に亘つて葉綠素の利用著しく更に未開拓分野との應用研究と相俟つて葉綠素に関する研究の一分子が確立され数多の報告がなされつゝある。1817年フレティールとキヤベントウが植物の葉の綠色色素に対してクロ、フィルと命名した。次で1864年英國の Stokes が此の色素を4種の混合物であることをスペクトルにより実証して以来、この色素の抽出精製法が研究されてきた。即ち1911年独の Willstaetter などは純粞なクロ、フィルの抽出、精製に成功したのみならず、クロロフィル a, b の構造を決定し Hans Fischer 等の研究と共に葉綠素の製法、性質、構造を明らかにした。世界大戦後は主として應用方面的の研究がなされ葉綠素の身体組織育成作用、治療効果、血液の淨化作用、脱臭作用、乾燥作用の効果が発見されて以来前記の如き医薬、香料、色素などの日常生活に葉綠素が使用され始め、或は燃料のアンチノック効果、ゴム加硫促進剤、豆麻仁油乾燥促進剤などの化学工業への應用可能性のために次第に大量生産される様になつた。

本邦に於ては現今の氮素や窒素を原料としてペト並にクロ、フィルを製造しているが、葉綠素の利用の新分野開拓と共に生産量は年々増加の傾向をたどつてゐる。筆者等は葉綠素及びホーレン草の乾燥粉末試料を用いてペト並びに水溶性葉綠素の抽出製造の基礎的実験を試みたが、葉綠素の一般化学的性質と共に以下に述べる。

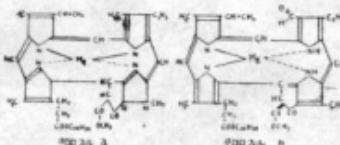
## II 葉 緑 素 の 化 學

## 1) 構 造

Willstaetter により中心金属としてマグネシウムをもつてビロール環で囲まれた構造式が決定され、後獨の Hans Fischer に依り確認された。その構造式は次の第1図に示す如くである。

上記の如くクロ、フィルの構造は動物の血色素であるヘモグロビンの構造と類似している。ヘモグロビンも葉綠素も共に分解するとエチオボルフィリンになるが、この两者に共通な高分子分解物は Willstaetter により始

第 1 図



めて得られた。ヘモグロビンはその構造中に鉄を有し、之がヘモグロビンの主成分として動物体内に於て酸化作用を掌り、有機化合物を分解して炭酸ガス及び他の化合物となして反応する。マグネシウムはクロ、フィルの主成分として植物体内に於て還元作用を掌り、炭酸ガスと水から有機化合物を合成するという風に全くこの両元素は正反対の働きとなしてゐる。

## 2) 性 質

自然界に於てクロ、フィル a とクロ、フィル b とは大体 3 : 1 の割合で共存しているが、之等を石油エーテルメタノール混液を用いて分液法で分けると a は石油エーテル層に、b はメタノール層に移行する。又吸収剤として澱粉を用いるクロマトグラフ法で分離すれば上層に b、下層に a が吸着される。両者共無水アルコール、エーテル、アセトン、ベンゾール、クロ、フォルム等有機溶媒には可溶であるが、含水溶媒には難溶で、又酸、アルカリに対して不安定である。クロ、フィルにアルカリを作用するとマグネシウムには作用せず、そのエステルを加水分解し又ラクタム環に異同を生じてマグネシウムを含むクロ、フィル誘導体を生ずるが、之をクロ、フィリンといふ。天然物より抽出したクロ、フィルは弱性ソーダで加水分解すると水溶性のマグネシウム・クロ、フィリンのナトリウム塩になる。この水溶性クロ、フィルはアルカリに可溶、酸に不溶である。又クロ、フィリンのマグネシウムを銅、鉄又はニッケル等で置換し得るが特に銅クロ、フィリンは鮮かな深緑色であり、非常に安定で色の効果に対して効力が増大するといわれている。又クロ、フィリンは水に不溶であるが、エーテルに可溶で、クロ、フィリンのナトリウム塩はエーテルに不

溶であるが、水に可溶である。この性質を利用して精製が行われる。現在使用されている葉綠素は水溶性の形のものを用いている場合が多いが、然しその用途によつては寧ろ油溶性の方が都合のよい場合があるので、その場合には自然から分離したまゝのものを使用する。

### III 蚕糞よりベトの抽出基礎実験

#### 1) 各種溶剤の抽出能

蚕糞粉碎試料を三角コルベンに各 1gr 宛とり 25cc の各種溶剤で24時間浸漬し浸出能を比較した結果は第1表に示す如くである。

第1表 溶剤別浸出能

溶剤種別	溜出物(gr)	浸出能力順
エタノール	0.0162	1
石油エーテル	0.0046	4
エーテル	0.0121	2
アセトン	0.0070	3
ベンゾール	0.0043	5

#### 2) ベト抽出実験

ソックスレー抽出器を用いて蚕糞よりベトの抽出実験を試み、次の二法を行つたがその結果を第2表に示す。

A) 試料 2.0gr を用いエタノールにて22時間抽出を行つた場合。

B) ベンゼン(9), ベンゾール(1)の混合液 25cc にメタノール 8cc を加えた溶剤にて45時間抽出した場合。

第2表

	ベト收量百分率
A	6.90%
B	13.64%

但し表中のベト收量百分率は何れも 13.76% 水分を含む蚕糞原料に対しての値を示している。

### IV 乾燥粉末葉より葉綠素の抽出実験

#### 1) 抽出方法

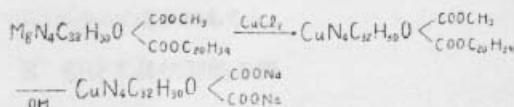
試料としては生ホーレン草を水洗、根部を除去し赤外線乾燥器にて約 85°C, 4 時間乾燥後、葉部のみを粉末とするものを原料とし、更に約 45°C, 2 時間乾燥して絶乾試料となした。

一立三角コルベンに試料並に抽出溶剤としてエタノール 500cc 及蔥酸 5gr を加え、逆流冷却器を附して湯煎上にて 65~70°C, 4 時間抽出を行つた。抽出操作後吸引濾過し、濾液よりアルコールを回収して得たベトに冰醋

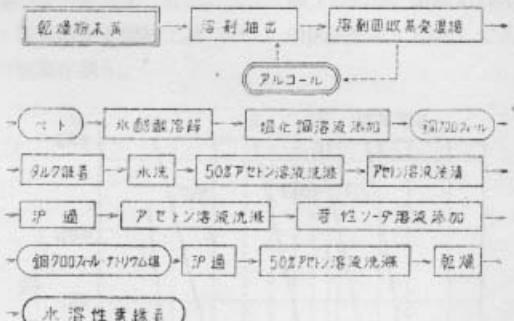
酸 38cc を加えて攪拌溶解後、塩化銅溶液を加え 30~40 分間攪拌処理したものをタルク 12.5gr に吸着させた。沈澱としての銅塩は温湯水洗後、50% アセトン水溶液 38cc にて洗滌す。こゝに得たクロロフィル吸着タルクをアセトン 50cc に浸漬して一昼夜放置後、過濾、アセトン溶液で洗滌した。洗液及び濾液の合液に苛性ソーダ 50 溶液 2cc を加えて一昼夜放置後、得た銅クロロフィリン・ナトリウム塩の沈澱を 50% アセトン溶液にて洗滌後乾燥した。

この工程を化学方程式並にフロー・シートで示すと第2図及び第3図の如くなる。

第2図



第3図



#### 2) 実験結果

上記抽出法により得られた実験結果の一例を第3表に示す。

第3表 ホーレン草より葉綠素の抽出

原料	乾燥試料	水分	ベト		水溶性葉綠素	
			收量	收率	收量	收率
610gr.	50gr.	91.8%	8.43gr.	16.86%	1.7gr.	3.4%

尚表中の收率は乾燥試料に対する百分率を示す。

### V 結言

1) 単独溶剤を用いて蚕糞を抽出処理した場合その抽出能はエタノール、次いでエーテルが良好なる結果を示すと思われる。

2) 本抽出実験法によれば、蚕糞、ホーレン草原料からベトとしては約15%、水溶性葉酸素として約3%得られる事が認められた。

抽出溶剤として80%アセトン溶液を用い塩酸性溶液中にて硫酸鋼を作用し70%前後の鋼クロ・フィルを得ている例があるが筆者らは目下此の抽出法並びに他の二三の方法について実験を試みているが、それらについては次報に述べる。

### 参考文献

- 津田寅郎・楠山和男：科学の実験、No V. (1953) 32P.
- 都城長典：食生活、Sep. (1953) 56P.
- 龜高徳平・樺本竹治：理論應用有機化学、741P.
- Muriel Wheldale Onslow; Practical Plant Biochemistry, (1929) 27P.

## 業 報

## 超硬工具に就て

小川逸司  
中村真治

## I 緒 言

機械工作の能率化に伴い、切削工具として主題の焼結合金が盛んに用いられて來た。

即ち旋削、形削、フライス、リーマ等の機械工作仕事に於ける附け刃として色々な形状のものが使用されて居るし、又其の材質も WC-Co 系の外 TiC や TaC を混ぜたもの等も市販されて來て居るので吾々の若干の実験と合せて以下解説を試みる。

## II 製法の概要

1926 年独逸の Krupp 会社が "Widia" なる商品名で製造販賣したものが著名であるが、其の後 Carboloy (米国)、Rament (英國)、イギタロイ (日)、タンガロイ (日) 等が現われ、漸次發展して同じ "Widia" でも薄鋼用、鋼用、硝子用等數種に分類される様になつて來た。

第1表 ウィヂヤ分類 (Krupp-Widia-Handbuch 1936)

記号	化 学 组 成%	比 重	ブリネル硬度
ウイヂヤ N.H.	C = 6 CO = 6	W = 残	14.7
G	C = 5.4 CO = 6	W = 残	14.0
X	C = 7 CO = 5.5	Ti = 7 W = 残	12.3
XX	C = 8 CO = 5.5	Ti = 12 W = 残	11.1

據て WC-Co 系超硬質合金の製造の 1 例をあげると、夫々良質純粋な W と C 及び CO が原料として必要である。

W 錫石は広島縣にも産出されるが、これを選鉱した後複雑な化学的処理をして最後に純粋な  $WO_3$  を得る。更にこれを還元して一定の純度と粒度の W 金属性粉末を作る。そして C 約 7 % を前述 W 粉末に加えボールミルで充分混合して之を黒鉛容器に入れ、更にこの容器を高周波炉に装入して  $1400^{\circ}\text{C}$  位に加熱する。

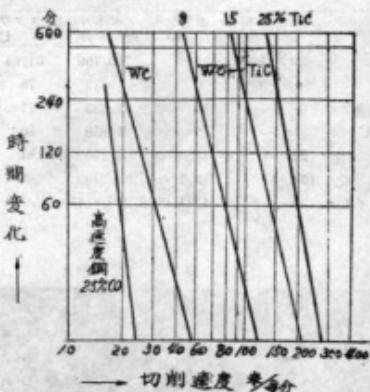
高温加熱により出来る WC は荒砕され、更にボールミルで 2~3 ハイドに細粉化する。

次に純粋な CO を適量に混ぜ充分混和した後所定の型に入れ、 $2\sim3 \text{t}/\text{cm}^2$  に圧迫し H 気流中で  $900^{\circ}\text{C}$  附近で予熱する。

之を再び黒鉛容器に入れ H 気流中で  $1400^{\circ}\text{C}$  附近で最後の焼結を行うと云う順序が其の概要であるが、メーカーにより多少の差異はある。

## III 超硬工具切削能の例

全般的切削工具に高速度鋼が発明された時は機械工作界の革命とされたが、今や超硬工具の高度の利用になり高速度鋼は後退の時機の様だ。それではどれだけの切削能の差があるか、最近の独逸文献 (Kleffer und Hotop : 粉末冶金と焼結工具 1948) の図表を次に借用して其の概要を観る。



之は抗張力  $90\text{kg/mm}^2$  の炭素鋼を切削する場合の切削速度と高速度鋼、WC超硬工具及び TiC を夫々 8, 15, 25% 合む超硬工具の比較図である。切削条件が明記されて居らないから良く判らぬが、高速度鋼の  $25\sim17\text{m/sec}$  に対し 25% TiC 超硬工具が  $270\sim180\text{m/sec}$  で切削される事は如何に能率的であるかが判る。

## 顧 考 の 判 別

超硬工具の製造は前述の様な極めて複雑な工程を経て作られ其の種類も多いから、一般使用者個も充分注意して使用せねばならぬが、先ず良否の判別が必要であろう。

#### a) 硬度と比重

特殊なものであるから比重と硬度に特異性がある筈である。即ち大部分は重い、WCでこの外に結合剤としてのCO及び切削能を良くする爲のTiC等が入つて居る點であるから比重も11～15程度になるものと考えられる。

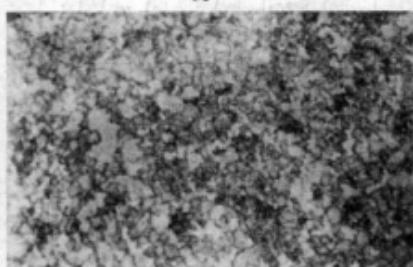
A.S.T.M. (1952)  
Special Technical  
Publication No. 140による A.D. Stevens and J.C. Redmond 氏の論文によると

又愛工指導ニュース(1953) Vol. 3, No. 10記載工業技術院林技官によると、便利な比較硬度表があげられて居る。

第3表 硬度一覧表

品名	モース硬度	カーボランダムNo.	ブリネル硬度	ロフクウエルC
石英	7	7	710/790	61/64
サハイイヤ	9	9	1.445	75
熔融アルミナ	—	10	1.635	77
WC	—	12	1.850	80
炭化Si	—	14	2.150	84
炭化BO	—	19.7	2.250	85
ダイヤモンド	—	36.4/41.0	8.200/8.450	—

良



の様である。

但し被結合金は中心部と端の硬さが違うから注意を要する。端が硬く中心部が幾分柔かいのは止むを得ぬが、大差があるものは良くない。筆者等が最近入手した2～3の内、外國チップの硬度及び比重は次の様であつて一般的の参考になろう。

第4表 供試超硬工具の例

種類	比重	ロフクウエルA (60kg荷重)
独逸製	12.84	90.5 90.5 90.0
米国製	12.94	85.5 85.0 86.0
日本製 G <sub>2</sub>	14.90	87.5 87.5 87.0
* S <sub>2</sub>	11.86	89.5 89.0 89.3

#### b) クラック及び均一性

ヘヤクラックは進行性であるから充分注意する必要がある。之を見出すには過酸化水素水の稀薄液で煮沸し水洗いして見ればクラック部分が黒変して居る。

材質の均一性も必要である。良く混合して居らぬか、又製造中発生した様な場合には切削能が悪い。

之を判別するには、次の薬品で Etch して ×300～1500 の倍鏡試験を行えば良く判る。

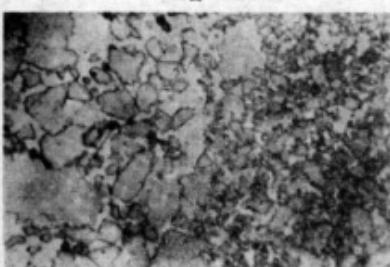
Etch には K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> と KOH 大々 10% 液を 1 : 1 に混合して用いる。

良否の写真を次に示して置く。

#### c) 蠕付其の他

チップは 0.6%位の炭素鋼のシャンクに巻付するのであるが、巻には鋼、鉄鉱及び銀鉄等の区別があるし、接着技術の巧拙があるから充分検査する必要があるし、此の外刃先角度、研磨、其の他工作上の注意が夫々必要であろう。

否



## 船用内燃機関シリンダーライナーの鋳造について

佐々木 寛

(昭和 28 年 12 月 12 日、13 日広島県産業振興協会主催講習会)

シリンダーライナーは一般鋳造品に比較して强度、耐圧、耐熱、耐蝕性等あらゆる点からより高度のものが要求される爲、従来より其の鋳造には特に関心が払はれ種々の研究がなされているが、ライナーの如く高級鋳物については、素材、熔解法、鋳型材、造形法鋳込方法等、鋳造工程全般にわたる検討が必要でこの様な基礎なくして部分的改良策を講じても、無意味であり満足な製品は得られないと考える。

以上の見地から現在使用されているライナー材及びその鋳造工程全般にわたりて解説を試み、併せて当試験場に於て最近試験鋳造した 150 馬力船用ディーゼルライナーの鋳造成績に就いて報告する。

現在使用されているシリンダーライナーの代表的成分及び其機械的性質は、第 1 表の如くである<sup>1)</sup>。この表に記載のライナー材質はいづれも米国及び日本に於ける著名で代表的なものであるが、炭素量はいづれも 3.2~3.3% の中以下、珪素は 1.5~1.9% の低いものが多い。

これらを比較することは個々の成分% の少しの差が影響するので簡単には出来ないが、ライナー用として一般的な Cr 鋳鉄 (Cr 0.4~1.0%)、Ni 鋳鉄 (Ni 1.2~2.0%) Cu 系鋳鉄 (Cu 0.6~1.2%)、Ni-Cr 鋳鉄 (Ni 0.6~1.2%、Cr 0.2~0.5%)、及び普通鋳鉄を較べると機械的性質、熱処理効果、耐熱、耐蝕共、Ni-Cr 鋳鉄が最も秀れ、而水等の腐蝕については、Cu 系鋳鉄が良い點である。(Ni-Cu 鋳鉄としては、Ni : Cr = 3 : 1 の割合のものが最も多い)。船用機関にあつてはシリンダーの冷却に海水を用いるからこの腐蝕は大きな問題で Cu 系鋳鉄についても考慮してみる必要があると思われる。

其の他合金鋳鉄としては前述のものより特殊元素含有量の高いものも随分あるが、いづれも或特定の性質を目標としたものでライナーの様に総合性能を要するものには不適当である。

さて一般に鋳鉄を分類するのに普通鋳鉄、高級鋳鉄、特殊鋳鉄という様に分けている。普通鋳鉄といふのは、抗張力  $19 \text{ kg/mm}^2$  ( $\text{Fe} 19$ ) 以下で炭素量、珪素量共多く所謂雑物をつくり易い「普通の鋳鉄」である。

高級鋳鉄は主として強度を主眼として、炭素、珪素量

共稍少く  $\text{Fe} 23$  以上のものを指す。第 1 表の普通鋳鉄とあるのは特殊元素を含まぬという意味で强度から云えば勿論この分類の高級鋳鉄の部類に属する。特殊鋳鉄とは鋳鉄に强度、耐熱、耐蝕等の性能の中一つ、或は数種を特に向上させる目的で普通鋳鉄にない特殊元素を含有させた合金鋳鉄、又は特殊処理をほどこす可鍛鋳鉄、ノジユラ鋳鉄、ミーハイト鋳鉄等である。

第 1 表の Ni-Cr 鋳鉄、Ni 鋳鉄、Cr 鋳鉄、含銅鋳鉄等は合金鋳鉄であり、强度のみから云えば高級鋳鉄である。

上述の如くライナー用鋳鉄は種々の性能を要求されるが其中特に强度が主体となる。而して强度が向上すれば耐熱性、耐蝕性等も或程度附隨するものである。

そこでこれまで特に强度を主眼として、その向上に努力が避けられたが機械的性質は組織組織と密接に関係

第 1 図



第 1 表

種 別	化 学 成 分						機 械 性 質
	T.C.	Si	Mn	P	Ni	Cr	
骨 筋	3.0~3.2 2.4~2.6 3.2~3.3	1.1~1.4 1.9~2.0 1.6	0.7~1.1 0.4~0.5 0.35~0.4	0.1~0.2 0.15~0.17 0.03	<0.07 0.07~0.09		25~33 34~44 25
筋 肉	3.25	2.0~2.1 1.0~1.5	0.65±0.1 0.7~1.0	<0.2 <0.12 <0.1			34~44 1800 26 >25
鉄 鋼	3.0~3.2	1.2~1.5 0.7~1.0	<0.2				1700~1940 14~25% 1100 >1600 >3.0
Cr — 鈷	2.8~3.3 3.46	1.2~1.8 1.9	0.6~0.8 0.87	<0.2 0.73	<0.1 0.034	0.6~0.8 0.25 2.4~3.0	3.6~5.0 230~240 3.5 220 6~7 212~241 >3.0
— 鉄	2.25~2.85 3.35	0.5~1.5 1.7	0.5~1.25 1.0				240~260 263~270 350~450
Ni — 錫	2.98 3.2~3.5 3.25	1.58 1.5 1.8	0.77 1.0 0.65	0.097 <0.5 0.15	0.09 0.10	0.2~0.7 0.2 30	240~260 263~270 350~450
— 錫	3.07 3.25 3.10 2.90 2.9~3.2	1.7~1.9 1.99 1.95 1.6~2.2 1.7~2.0	2.0~4.5 1.28 0.55 0.65 0.7	0.34 0.41 0.162 <0.3	0.039 0.13 0.134 0.25 <0.1	1.1~3.4 0.5~0.9 Mo 0.03 Mo 0.5 0.8~1.2 0.4~0.6	24~27 30~43kg/mm <sup>2</sup> 43~45kg/mm <sup>2</sup> 220~240 425 207~259 240~260
Cr — 錫	3.25 3.3 3.3 3.1~3.15 3.2~3.4	1.90 2.1 1.65 1.8~1.9 1.5	0.65 0.55 0.65 0.8 0.90	0.15 0.10 0.50 0.50 0.16	0.10 0.75 1.75 0.9 <0.1	0.45 0.30 0.50 0.25 0.16	25.2 25.2 25.2 0.3~0.6 0.12
Ni — 錫	3.25 3.3 3.3 3.1~3.15 3.2~3.4	1.90 2.1 1.65 1.8~1.9 1.5	0.65 0.55 0.65 0.8 0.90	0.15 0.10 0.50 0.50 0.16	0.10 0.75 1.75 0.9 <0.1	0.45 0.30 0.50 0.25 0.16	25.2 25.2 25.2 0.3~0.6 0.12

(1) 本表は株式会社小糸製作所が調査したものである。  
(2) \*印は熱処理したもの、圓括弧内は機械的性質を示す。

するものである。そうして鍛鉄の組織は大別して地鉄と黒鉄とからなるのでこの両面からの改善が行われてきたり。

普通鍛鉄は第1図(A)の様にパーライト、フェライトの混合した地に片状、若しくは塊状の黒鉄が大きく発達している。このフェライトは温度を減ずるからこれの発生を防止して第1図(B)の様に全部パーライト化

したものがパーライト鍛鉄で強度、耐摩耗性共に秀れ現今一般に広く利用されている。

第1図(C)はセメントタイトと呼ばれる白鉄の組織であつて黒鉄は折出していない。一方黒鉄組織から云えばその分布が均一で細かいのが望ましい。(第1図(E))ねずみ鍛鉄の全炭素量の中黒鉄として存在する量は2.4~3.2%位であるがこれを体積に換算すれば相当大きな

ものになり、この分布状態や形状がその機械的性質に大きな影響を及ぼす。第1図(F)は黒鉛を球状化したノジュラー鉄の組織である。

この様に鉄の機械的性質は地鉄並びに黒鉛組織如何によつて左右され又これは含有炭素量及びその黒鉛化に最も大きな影響をもつ珪素量と、後述する様に熔湯の酸化程度、或は鉄の組織に及ぼす他の種々の元素の影響等によつて定まるものであるから高級鉄、特殊鉄の製造に於ける配合、熔解、処理の方針はいづれも上記の種々の因子を適宜にコントロールして所期の組織を得ると云うことに基づいているのである。

例えば炭素量、珪素量共稍低めにするとか、炭素量を特に低くし或は珪素量を特に高くするとか、又は炭素、珪素量共地鉄組織のものを処理によつて炭素の黒鉛化を行い、ねずみ鉄にする、或は脱酸によつて黒鉛形状を制御する等がありここではその詳細は省略するが、これらの場合いづれもそのコントロールの都合上鋼屑を多量に用いる場合が多い。又一方同じ炭素量珪素量であつても鋼屑を加熱させてつくつた鉄の方が不純物が少く、だけが強いのである。近來鋼屑のコントロールと云うことが盛んに云はれてその必要上から配合砂、合成砂が用いられているがこれも同じ傾向と云えよう。

次に鋼屑を多量に配合した場合の熔解法について述べてみたい。

中小工場に於ては殆んど鉄の熔解はキューポラによつているが鋼屑配合の場合に一般熔解の場合とちがつて特に注意して行つていると云う所は余りないのではなかろうか。ライナーの内面に鋼屑下部の引張部の粗粒部を生じ此處から水圧漏れして不良となる場合が多いのであるが、この現象と開闢があるので少しく述べる。

近頃よく熔湯の酸化と云うことが問題にされているが、キューポラ熔解の如く酸化性雰囲気の強い熔解法では或程度の酸化はどうしても避けないのであるが、配合地金、熔解法によつてはその程度或はその粗細に異りそれがひいては轉物の健全性に最も重大な影響を與える。一般に熔解炉及び熔湯中で鉄の酸化物、例えば FeO について云々ればこれと Si、C に上つて次の様な反応が主として行われると考えられている。



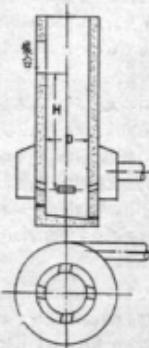
熔解が相平衡温度で行われた場合(2)(3)式の反応は右向に進み熔湯中に非鉄金属介在物  $\text{SiO}_2$  が残存增加しこれが引張発生に大きな役割をしているとされている。事実

引張の発生した鉄の分析の結果  $\text{SiO}_2$  が多いことが加山氏に依て実証されている。熔湯が鉄道であれ炉内対流運動も不活発で介在物の浮上する率も低いと考えられる。又高温度熔解の場合は反応は左向きに進んで  $\text{Si}$  酸化物は純  $\text{Si}$  に還元され更に炭素の脱酸力が高温に於いては増加して(4)式の反応も働きその結果(1)(2)式で生じた  $\text{FeO}$  は  $\text{Fe}$  に還元されると考えられる。同時に生成した  $\text{CO}$  はガスとして熔湯外に去る。ところで上述の高溫低溫の意味は(1)(2)式の反応を決定する温度、或は C の脱酸力が Si のそれより強くなる温度以上又は以下を示し実際にこの塊の温度(平衡温度)は C 與 Si 量の多少(C、Si の濃度)によつて大体 1420~1500°C の範囲にあると考えられるが濃度の高いものは平衡温度は低い方に成る。云い換へば C、Si の多いものは余り高温にしなくとも酸化の危険性が少いのである。これに反してライナーの如く鋼屑を配合する高級精錬では C、Si 共濃度が低くなるから特に 1500°C に近い高溫熔解を行はなければ酸化による欠陥が生じ易いのである。又最近では上述の酸化物のみならず種々な形で熔湯中に存在する全酸素量によつて黒鉛形状が左右され引張りにては轉物の健全性を決定するまで云はれているから高溫熔解による脱酸ということは極めて重要なことである。其の爲に炉の寸法構造及び操業法の基本事項に就いて再検討を加えて見る。

#### キューポラの一般構造について

炉口：最後一屯以下の小形炉でも二段、三段炉口が用いられたがこれは融後の粗悪なコーケス使用の際熔解帶が従つて底面距離を長くして融温を高めようとする行き方で最近の様にコーケスの質が良くなつてくればむしろ一段にして過酸化を避けた方が宜しい。

第2図



羽口の形状は最近では横2段1の割合の矩形状のものがよく用いられ、光はノマル式に底くし、しかもその方向を下向き 15° 及び炉の中心に対して幾分切線方向に向ける風を均一に運ばせることなく行き渡らせる様にした方がよい。

炉の高さ(羽口面より装入口までの高さ)：

コーケス不良の場合は燃焼帯でコーケスが燃え切つてしまふため高く出来ないが良質コーケス使用の場合は  $H/D =$

4~5とする。

炉底の深さ：槽溝は2/3D位であるが近來浅めにする傾向がある。湯面の低下及び赤熱コーケスとの接触時間延長による硫黄等の吸収をさけるためである。湯面の必要ある場合は前炉を附す。風箱は大き目が良い。

炉の補強は厳格に行い特に熔解帶の附近に注意を要する。炉底は良質粗粒の川砂、若しくは天然珪砂を主体としその乾燥は徹底的に行う心要がある。

次に操業法について云えばコーケス比は高温熔解の場合に15%以上使う必要がある。

床積コーケス高さは0.5~2t 炉の内径の1/5~1/8位で材料装入による床積コーケスの低下を見込まれねばならぬ。これが高すぎれば熔解帶の過長となつて湯滴が過酸化を起し低過程は低温熔解となる。床積コーケスより稍大きめ特に硬質のものがよい。装入地金一掛の量は1時間当たり熔解量の1/10以下とする。

送風量は特に逆正なるを要しその過大、過小何れも満足な操業結果が得られない。即ち過小の時は追込コーケスは不完全燃焼となり充分な発熱を示さず過大なるときは床積コーケスまで燃焼用として多く消費されて低くなり結果は不良である。送風量に関しては從来種々の説があるが大槻氏に依る式を標準とすれば適当であると思われる。

$$V = K S R \cdot (1 + \eta) \times 4.45 \times (1 + \varepsilon)$$

$$V = \text{送風量 m}^3/\text{min} \quad K = \text{コーケス比 \%}$$

$$R = \text{コーケス中の固定炭素量 \%}$$

$$S = \text{熔解速度 t/h}$$

$$\eta = \text{燃焼比} = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2} \quad (\text{好調時} 0.6)$$

$$\varepsilon = \text{湯滴による風量損失比}$$

中小工場に於ても最近になって風量について認識を改め風量を測定している所もあるがこれを一步進めて前記式中の諸元に変動ある時は直ちにVを計算してそれに合致する送風量を調節する位まで進んでもらいたいものである。

風圧のみの測定は送風管径、羽口の大きさ等に左右されるからこれのみでは風圧に対する規準とはならない。次に熔解作業が順調であるか否かの判別に熔解の色を以てするには非常にいい方法で緑色乃至は緑褐色の熔解の場合は好調である。内径の非常に小さい実験用のキュボラの如く湯滴運動の激しい場合にはその時に熔解の色が変化するのか非常によく判る。

以上はキュボラ熔解の基本の主なものであるが、この他高級鉄物用として湯滴の過酸化防止装置のためマグネシヤ煉瓦等の塗基性ライニングを施す方法も行われて

いるが未だ我國ではコストの点で一般化していない。

次に特に高温熔解を主眼として行われる特別な方法について2, 3の例を擧げて見よう。

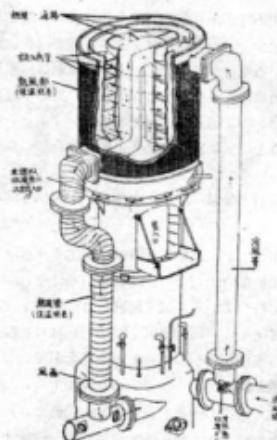
### 1. 热風送風法

この方法は從来から行われておる排気を利用した炉頂式と、別個に加熱送風する式とあるが一般には設備費の点で前者が用いられているがその効率と耐久性又は維修の容易ということと相矛盾するので両方共満足出来る様なもののは中々見当らない。づれにしても熱風温度は200°C以上でないと殆ど効果がないと思われる。

我々の所で使用している炉頭式の熱風装置を第3図に示す。約2時間の操業で350°Cの熱風が得られる。

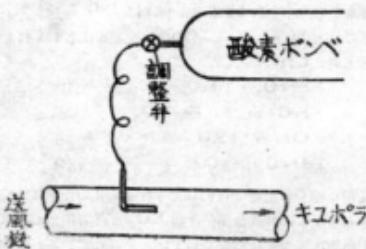
第3図

炉頭式熱風装置



### 2. 酸素富化送風法

第4図



並真中に第4図に示す様に余分に融素を供給し、コーケスの完全燃焼を促進させて炉内温度を高める方法で1500°C以上の熔湯が容易に得られる。

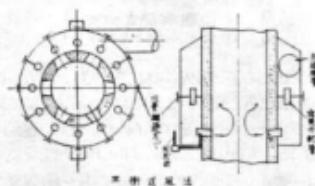
こゝで前述の熔湯の酸化の問題と併せ考えてこの炉内過剰融素を送ると熔湯の酸化を益々増大させはせぬかと云うことになるがこの点については実験的に流動性、機械的性質、組織上の判断から酸化の影響が認められないものである。これは炉内の上昇によつて吸炭が進んになり、その炭素の脱酸力が酸化力をこえる、又 SiO<sub>2</sub>の還元も盛んになる爲と思われる。大体10%位までの富化融素では酸化の危険はない、と予想される。事実この方法によつて好成績を挙げている工場もある。吸炭の増加は鋼屑の配合量の増加を可能とし、又脱酸もよく行われて都合がよい。又この方法は炉況の調整用としても利用することが出来る。

### 3) 平衡送風法

炉内えの送風の均一ということは重要なことであり乍ら現在の様な風箱の構造では送風管附近で強く反対側で弱くなるから炉内のコーケス燃焼率はわざわざ偏燃となつていることが予想される。そこで各割口より均等に送風するため改良された風箱の構造の例を第5図に示す。

各割口部で風圧測定を行い調整用ダンバーを附ければ尚理想的であろう。

第5図



以上高爐解消の爲の特殊な方法に就いて述べたがこれらはあくまで前述の熔解の基本操作が完全に行われていなければ何等効果はない。以上で熔解関係を終り次ぎ造型關係について述べる。

如何に熔解作業がよく行われても鋳型に起因する欠陥があるので熔解と併行して考えなければならない。

先づ造型材料の主体となる鋳物砂であるが熟練後鑄造技術中最もおくれていたこの方面に対する認識が急に高まつて来た。

一般に鋳物砂に要求される条件としては熔湯及び鋳型自体から発生する種々のガス（気泡層の原因となる）をよく通す通気性、反復使用に耐え、製品との競合に対しては耐火性、或は成型性等がありこれらは砂の粒度分布

其の他によつて左右され、製品の良、不良の原因の大きな因子である。

簡単に尖端の相互関係の主なるものの例を挙げてみると次の通りである。

第6図



砂粒としては丸型で粒度の均一なものがよいとされている。化学成分については高珪藻分のものがよい。其の他種々の条件共併せて満足させる様な天然磨物砂は中々ないし又反復処理の容易さからも最近では先に述べた通り高級磨物用としては銀砂若しくは良質川砂を主体として適当に粘結剤を配合した合成砂が用いられている。

例えば小型ライナー（内径150mm以下）では45~100メッシュ銀砂、中型ライナー（内径400mm以下）では、同じく35~48メッシュ位が適當である。粘結剤としては型の通気性、熔湯に対するなじみ或は強さからも粘土よりベントナイトがよく用いられる。

但しこの場合混砂機又は砂臼等による機械混練を行わないと充分強さを発揮しない。

混砂が完全であれば大体粘結剤4~5%以下で充分な成型性を現わす。尚砂の通気性は水分によつて非常に異り各々の砂及び配合によつて夫々既水分%の時最高の通気性を示すのであるが一般には注湯の際蒸気圧によつて型の通気が阻害されることを考慮して最高通気を示す水分より低い水分%を運んでいる。

又ライナー等では通気性、及び型の强度を高める爲に乾燥乃至は旋盤が用いられるのが普通であるがこの場合でも成型時の水分はやはり考慮しなければならない。何故なら乾燥した型の通気性も成型時の水分に依つて非常に異なるからである。配合砂既は老化していない天然磨物砂では旋盤の通気度（通気性を表す指標）は甚しい時は生型の2~3倍も向上するのであるが老化した砂若しくは良質の粒度分布の砂ではその差が余りないのでこの様な砂では旋盤にしても通気の点では決して安心出来ない。

ライナー等特に通気を要するもの、外型及び中子用に手近にある川砂を用いる工場がよくあるがこれも成分的に良質のものでない砂粒が熔湯に接してスボーリングを起して破碎され微粉状態になり、後の使用に耐えられない、即ち粒度分布のものとなるので注意を要する。良質の配合砂、合成砂でも長期反復使用すれば老化され

て、その性能が落ちるので砂處理の問題が最近大きくクローズアップされ、中小工場でもその一貫処理設備の新設に着手している所が増加して来ている。現在一般に行われている乾式の標準砂処理順序は次の通りで筋道毎に行うのが理想的である。

1. 破砕（焼型のみ）
2. 一次節分け
3. 鉄分除去
4. 二次節分け
5. 調合
6. 混練
7. 通気

#### 説明

1. 焼型では鋳型がかなり固くなつてゐるので節分けの前に砂粒自体をこわさない程度で砂臼で破碎する。生型ではその必要はない。

2. 鋳型中の芯金屑、こぼれ湯、又は大きな塵芥等を主として除くと共に砂をほぐす。

3. 砂中の鉄粉は糊膜を損ね、通気を害するので電磁分離機によつて除去するが設備費の都合でこれは省略する所が多い。

4. 更に不要な粗粒砂及び細粒砂を除き必要な中間粒のみをとる③～④の間で風選によつて微物除去を併せ行う。通気性の低下は主としてこの微粉（老化した粘結分又砂粒の熱による粉砕化によるもの）に依るものである。

5. 混練機中に適当に水分を加え粘結剤及び上記処理によつて洗じた焼型用新砂を補充し混練する。

6. 混練は特に合成砂の場合は機械混練機に依らなければ充分な強度を発揮しない。又これは水分の均一な分散をも目的とする。混練によつて通気性を害する粘結分を可及的に少量にして効果を挙げることができる。

7. 混練によつて通気度は一般に多小低下するので通気なる工程を設けることがある。（通気及び最近の混練機スピードマーテーの説明省略）

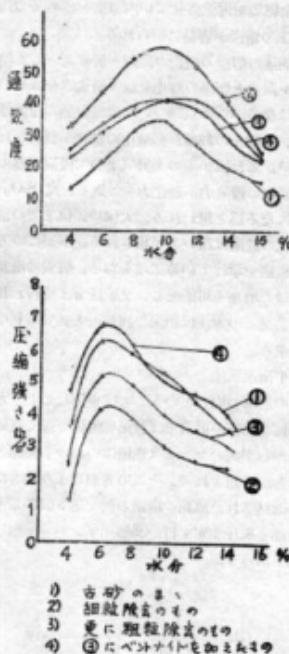
不要な粗粒及び細粒を除去して粘結剤を補充した場合の通気度、強度の変化の一例を第7図に示す。

（これは実験室的な手混練によるもので機械混練で行えば更に能率よく効率的である。）

以上の様な砂処理工程に於ても粒度、水分、強さ、通気度等すべて必要に応じて大きさ測定するのがよく作業管理の基礎はすべて数量を標準とすべきである。

これはこの工程のみならず從来既往が他の機械工場におくれていたのは全体的に定量的観念に欠けていたいめであろう。勿論砂処理工業は定量化に非常に困難な場合がある。

第 7 図



- ① 古砂のみ
- ② 細粒除去のみ
- ③ 重に粗粒除去のみ
- ④ ③にベントナイトを加えたもの

多いからではあるが、最近この方面に大きな努力が払われてゐるのはよろこばしいことである。当試験場で試験鍛造したライナーの外型及び中子砂の通気度、強度は夫々生型時 120, 6 lbs/in<sup>2</sup>, 160, 8 lbs/in<sup>2</sup> 以上を標準とした。（一般小噸位用生型砂では通気度 25～45、強度 2.5～3.5 lbs/in<sup>2</sup> 程度）次に鑄造方案及び造型上の主な注意事項を挙げる。

1) 注湯方式としては通常縦入れ押し上げ法及び落込み法が行われ夫々一長一短があるが一般に各工場での成績を通観して小型では落込み法、大型では押上げ法が多い様である。

2) 落込みの場合湯口は廻しバリ湯口を採用しない。雨湯口がよく用いられるが、かなり手数を要するし湯口を正確に垂直に作ることは非常に困難で湯口が傾いた場合湯は直角には落不せず外型、中子内壁にぶつかりながら落下してゆくからむしろバリ湯口にして中子に沿わせた方がよい様に思われる。

3) 鋳型及び中子の乾燥温度は普通 300～350°C であ

るが、これが余り高温すぎたり乾燥速度が早過ぎたりすると鋳型の寸法形状の変化が大きく、割れを生ずることがあるので注意を要する。粘結剤としてペントナイトを使用した時は乾燥温度が高いと却つて弱くなるので 250°C 以下がよい。

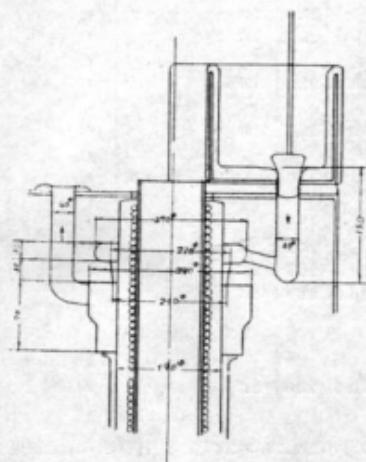
4) 中子の黒味を厚くし過ぎると熔湯に洗われて剥落したり熔湯中に巻込まれたりするので黒味は成可く薄く撒布し、乾燥後布切で浮いた黒味を取除く位にし度いものである。

5) 凹込に通気道を増すためガラスを混用している所があるが、これは寧ろ既述の砂処理又は気泡針を充分たてるとかの方法をとるべきである。

6) 湯口上部には湯潤を設け、ストップバーによつて注湯を円滑にする。湯垢混入防止の爲にも中型以上のライナーでは是非此の式に依るべきである。押湯の高さ及び重量はライナーの様な製品に対しては充分大きくなる必要がある。

次に実験試験録したライナーの成績に就いて述べる。鍛造製品寸法は内径 190mm 高さ 520mm のものであるがこの鋳型寸法を第 8 図に示す。

第 8 図



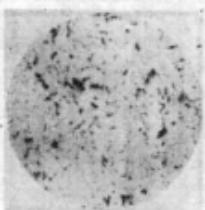
配合、製品成分並びに成績を一覧表として第 2 表に表示。水圧試験は最高部 80kg/cm<sup>2</sup> である。

成分目標は炭素 3.2 硅素 1.8 位の中炭素量低炭素量とし一般のバーライト鑄鉄で特別な高抗張力のものよりもむしろ製品の歩留りを主眼とした。

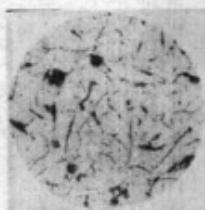
配合、帶解造型については既述の通りその原則に充分留意して行つたつもりである。尚 No. 8 よりは温度增加の目的で Ni, Cr を添加することとしこの方法ととしては一般にはニッケルショット、クローム鉄等を炉頂或は炉前で投入又は添加するのであるが、経費の都合で当地方でポンチ屑として出る万年筆ペン先用の 18-8Cr-Ni 鋼屑を販賣中に添加した。

一般的 Ni-Cr 鑄鉄とは逆に当然クロームの方が多くなるが結果は良好である。最近某工場でこれを使用した時の結果を既述(A)(B)に示す。(B)は添加前(A)は同じ取扱の湯に添加した場合の丸々の黒鉄形状で抗張力 18.8 から 22.8kg/cm<sup>2</sup> 硬度 187 から 210 に向上した。

(A)



(B)



添加歩留りは常に予定通りにはゆかないが湯潤及び攪拌が充分であれば決して悪くなく約 70~80% である。抗張力試験は 40mm<sup>2</sup> の湯道を仕上げてつくつたため標準 30mm<sup>2</sup> 丸棒削出のものより低目に出ている。尚破損が稍多い傾向にあるので No. 10 より同時にソーダ灰による酸洗処理を行つた。ソーダ灰処理の場合やはり攪拌及び沈降が充分でなければ(又それが可能な程度の高い温度であることが必要)その効果が發揮できない。No. 15 はその例である。又これによつてかなりノロを生ずるのでこれの鋳型中への投入を極力注意すべきでこの點にも湯口上部に湯潤をつくりつてノロを浮上させるのがよいと思われる。No. 21 より外周リープ交叉部内面組織が荒くなるので約 10mm 厚の冷金(当金)を使用した。

表面の不良原因について最初の No. 1 はライナー耐としライナー露品を使用したのであるがこれが相当古く酸化したものであつたためその影響が残つたものと思われる。欠陥としては仕上後に内面中間部に雲母の羽根が現われた。過熱溶解を行えば溶解前の酸化影響は消失される筈であるがキエボラではこれが非常に困難であるから此点からも鉄打した地金は成分が優秀であつても極力使用を避ける方がよい。

No. 10, 11 は純然たる溶解の失敗によるもので注湯時甚しく湯潤が低下してしまつたもので仕上前面に不良が

第 2 表

番号	配 合 %			分析成分 %								抗 張 力	硬 度 ル	結 理	備 考	
	新 鐵 金 石	再 生 鐵	チ ラ イ テ ー 返 刷	故 鐵 鋼 屑	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni					
KK 1				90%	10%	3.16	1.07	0.56	0.46	0.23		25.4	205	—	水圧80kg/cm <sup>2</sup>	
タ 2		40%	50		7	3.23	2.34	0.53	0.72	0.11		21.6	225	—	不 良 合 格	
タ 3	7	7	7		7	7	7	7	7	7			212	—	7	
タ 4	50%	15		25%	7	3.60	2.41	0.22	0.21	0.16	0.31	0.11	22.5	197	—	7
タ 5	7	7			7	7	7	7	7	7	7			—	7	
タ 6	7			40	7									—	7	
タ 7	7				7									—	7	
タ 8	20			70	7	3.32	2.03	0.55	0.40	0.13	1.09	0.55	24.8	228	18—8添加	7
タ 9	7	10			7	7	7	7	7	7	7			7	7	
タ 10	40	7		25	25	3.14	1.74	0.98	0.20	0.07			21.3	196	7 ソーダ灰脱硫 不良	
タ 11	7				7	7	7	7	7	7	7			7	7	
タ 12	7			20	40	2.99	1.87	1.68	0.17	0.07	0.33	tr	24.5	217	18—8 ソーダ灰	合 格
タ 13	7				7	7	7	7	7	7	7		24.1	212	7	7
タ 14	7				7	7	7	7	7	7	7			7	不 良	
タ 15	25		50		25	3.20	2.18	0.95	0.27	0.13	0.59	0.23			7	合 格
タ 16	7				7	7	7	7	7	7	7		27.2	223	7	不 良
タ 17	7				7	7	7	7	7	7	7		23.25	228	7	合 格
タ 18	37.5		37.5		25										7	7
タ 19	7				7										7	7
タ 20													28.0	269	7	7
タ 21	58			28	14								25.75	217	7	7
タ 22	37.5		12.5	25	25									18—8	7	
タ 23	7	7	7		3.32	1.89	0.46	0.22	0.04	0.46	0.15		25.2	195	7	7
タ 24	7		7		7									7	7	
タ 25	7		7		7	3.34	1.68	0.55	0.21	0.14	0.45	0.15	25.2	198	7	7
タ 26	7		7		7	7	7							7	7	
タ 27	50		12.5	12.5	7									18—8 ソーダ灰	7	
タ 28	7		7		7									7	7	
タ 29	7		7		7									7	7	
タ 30	7		7		7								26.2	228	7	7
タ 31	7		7		7								24.5	217	7	7
タ 32	37.5		17.5	20	7	3.30	1.59	0.95	0.25	0.16	0.49	0.05	23.9	217	—	7
タ 33	7	6	7		7									—	7	
タ 34	7		7		7									—	7	
タ 35	7		7		7									—	7	
タ 36	7		7		7	3.22	1.54	1.06	0.25	0.18	0.38	0.04	25.8	217	—	7

予期されたものであるからこれは論議の余地がない。

No 14は前述のリープの荒れより水圧漏れの點でこれは当金によつて解決した。No 16は土上工場樹のデータ不備によつて原因が判明して居らない。以上シリンドーライナーの一般的鍛造法の概略並びに要点に就いて述べた。尚紙面の都合上ライナー等に専ら應用される造心鍛造法やダーピル式鍛造法等についてはこれを省略する。

一般に中小工場にあつては大工場で行つてゐる様な理想的なことは到底望めないのであるがそれにしても先づ基礎的把握に努めておれば或程度合理的でしかも経済的な方法が自づと見出されて少しづゝでも確実に向上的道が拓けてくるのではないかと考える。又其の方が暗中模索でいきなり特殊な方法をとるより早道である。

- 1) 草間：『船舶』 Vol. 24 No. 7
- 2) 加山：『船舶』 Vol. 25 No. 8
- 3) 本間・橋本：『日本金剛学会誌』 Vol. 16 No. 2, 3, 5, 9, 10
- 4) 大塚：『船舶』 Vol. 24, No. 7
- 5) 佐々木・大宮：『製工試報告』 No. 4
- 6) 『マテリアル』 Vol. 1, No. 3

〔附記〕本稿は昭和27年12月12、13日広島及び周辺に於ける航用内燃機技術講習会に於ける講演内容要旨で述記を担当された中国海運局当局、試験鑑定に際し便宜を與えられた吳鉄工造船株式会社浅野社長に御礼申上げる。

### 参考文献

- 1) 佐々木・大宮：『船舶』 Vol. 24 No. 7
  - 2) 加山：『船舶』 Vol. 25 No. 8
  - 3) 本間・橋本：『日本金剛学会誌』 Vol. 16 No. 2, 3, 5, 9, 10
  - 4) 大塚：『船舶』 Vol. 24, No. 7
  - 5) 佐々木・大宮：『製工試報告』 No. 4
  - 6) 『マテリアル』 Vol. 1, No. 3
- 〔附記〕本稿は昭和27年12月12、13日広島及び周辺に於ける航用内燃機技術講習会に於ける講演内容要旨で述記を担当された中国海運局当局、試験鑑定に際し便宜を與えられた吳鉄工造船株式会社浅野社長に御礼申上げる。

## ソルト(塩類)を用いる加熱法について

石 田 篤

### I まえがき

ゲージ類、型類及び工具類を熱処理する時その表面をあらさない様にし、又細長い品物とか薄物を均一に加熱するのに簡単な加熱法がないかと公表相談を当試験場ではしづしづ受けた。この場合、工場でのこれ等品物に対する加熱方法はほとんどヨークス及び石炭の焰の中でちかに工作物を加熱するか又は普通の熱処理炉の中に品物を擱のまゝ入れて加熱して居るので、品物の表面は燃料の焰や、炉内の零回転等によつて酸化を受けさせかく仕上げた面があれ又時は酸化をして錆が入らなくなる。工作物は熱処理して硬度が上つて居るのでこれら等の悪影響を取りのぞくには品物の表面を相当深さ研磨でとらねばならないため、製品のコストは非常に上つて來るのでどの様にすれば工作物の表面をあらさないですかと云う事及び細長い品物とか薄物の熱処理は加熱法を充分注意せねばならぬけ及び品物の曲り等が生じるので、これら等の悪影響を少くすると云う事は工場として大きな問題である。これ等の悪影響を防止する原理としては品物に直接火炎並びに空気をふれさせない様にする事でその方法は色々ありその一つとしては品物の表面を木炭粉又は錆鉄屑で保護するか、鐵製箱の中にこれ等の物質と共に品物を入れて加熱する法で、他の方法は焼けた金屬又はソルト(塩類)を用いる方法である。金屬としては錆の熱処理等によく用いられている鉛であるが、鉛は900°C以上になると白煙を生じ人体に有害なガスを発生し又鉛の酸化が非常に激烈で消耗量が非常に多くなるので普通は850°C以下で用いられる。又鉛は鉄より比重が大で鉄製品が鉛の表面に浮くので品物を鉛の中に押し込んで加熱せねばならぬ不便があり、細長い工作物とか薄い工作物であると浮力により曲つたり又鉛に不純物があると鉛の表面を浸蝕してあらす恐れがある。ソルトとしては硫酸ソーダ、食塩、堆積カリウム等がありこの加熱法は非常にすぐれた点が多く中小工場でも靈便に用いられるので以下ソルトを用いる加熱法について述べる。

### II ソルト加熱法の利点

ソルトを使用する加熱法には次の様な多くの利点があるので今日工具類及び精密部品の熱処理に対してはほと

んど使用されて居る。

1. ソルトは非常に流動性に富むので、工作物をソルトに浸漬中は勿論引出し後もソルトが工作物の表面を覆い空気が直接工作物に觸れるのを防止するので工作物は酸化及び脱炭を受けない。
2. 工作物をソルト中に浸漬すると工作物の周囲のソルトは凝固して熱の不良導体となり品物に熱的ショックをあたえず自動的な予熱作用をする。
3. 工作物をソルト中に入れこし時間がたつと凝固したソルトが溶解して工作物を急速にしかも均一に加熱する。
4. 工作物の一部のみを熱処理したい場合その部分のみをソルト中に浸漬加熱をする事が出来る。

5. 加熱時間が非常に短縮出来、温度の保持が難に難んで、コンベヤー其の他の機構を用いて自動熱処理装置も利用出来しかもコンベヤー等の品物送り装置が高溫炉所を通らなくても品物だけをソルトに浸漬出来る利点があり非常に能率的生産加熱法である。

以上のごとき利点があるが強いて云えば次のごとき欠点がある。

1. 1種類のソルト使用範囲は300°C~400°Cであるから低温、中温、高温と作業によつてソルトの種類を変えねばならない。
2. 品物に水分があると、水滴蒸発の為ソルトが溶けるので品物はよく乾燥して居かねばならぬ。又耐石類を用いる場合ソルト中に炭化物が多く入るとまたに爆発する危険がある。
3. 热処理後工作物に附着して居るソルトを湯で煮て除かないとそのままで新しい恐れがある。

ソルトを用いる加熱法は多くのごとき多くの利点があるので最近では熱処理だけでなく、金屬表面の着色、液体塗装塗化、蝕付け、および金屬表面の洗浄等に用いられて居る。

### III 低温における加熱法(150~600°C)

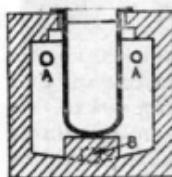
この程度の温度を使用するのは一般に鋼の焼戻用か又は軽合金の焼入及び人工熱成形に使用される。一般に焼戻は焼戻色を使用適当に現在では行なつているがこの方法は350°C以上では使用出来ず、焼戻むら等が生じ易

く完全とは云い難く、又油を熱して用いるのは  $300^{\circ}\text{C}$  以上では危険である。ソルト(塩類)を用いるとこれ等の欠点はなくなる。

### 1. 炉の構造について。

この程度の温度ではソルトの容器は大して損傷しないので普通軟鉄板の4~5mm程度のものを完全に電気炉等で成形したものを用いるか耐熱の容器でもよい。ソルトを溶解するにはコクス切、ガス炉、重油炉および電気抵抗炉にて外部より加熱する。第1図は深い円筒形の

第1図



ソルト浴槽炉で瓦斯又は重油を用いる場合のもので、浴槽の上部に掛かる荷重を少くする爲に、底部に支柱を設け、例は2本のAなるバーナーで加熱される。このバーナーは図に示す如く、浴槽の上部近く、炉壁に切線的に据付けられていく。而して燃焼瓦斯は底部の排気口Bより煙突に出る様になつて居る。この構式の炉はソルトを浴槽外より加熱するので燃料を出来るだけ経済的に用いる様に心掛けねばならない。

### 2. 使用するソルトの種類

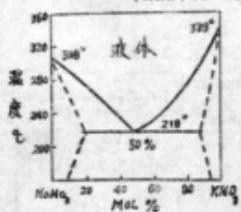
ソルトとしては使用温度で流動性がよく鋼材に影響を及ぼさない物を用いるべきで一般に次の種のソルト類が用いられて居る。

亜硝酸ソーダ ( $\text{NaNO}_3$ )	熔融點 $280^{\circ}\text{C}$
亜硝酸カリ ( $\text{KNO}_3$ )	$297^{\circ}\text{C}$
硝酸ソーダ ( $\text{NaNO}_3$ )	$311^{\circ}\text{C}$
硝酸カリ ( $\text{KNO}_3$ )	$336^{\circ}\text{C}$

これ等の塩類を二種以上混合すると熔融点の低いものが得られる。第2図は  $\text{NaNO}_3$  と  $\text{KNO}_3$  を混合した場合の熔融点を示す。これ等のソルトは單独であると  $300^{\circ}\text{C}$  以上の熔融点を持つが二つのソルトを混合すると

第2図

(Quartz to Oil)



熔融点は下り  $\text{Mol \%} 50$  で最低の熔融点  $218^{\circ}\text{C}$  を持つ。この混合ソルトは高速度鋼の燒成  $550^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$  によく使用される。これ等硝酸又は亞硝酸塩は高温に於ては金属の表面をすこしき溶かすので  $\text{LiCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  を適当に混合して  $400^{\circ}\text{C}$  以上で用いる事があるがソルトの原價が高価となる。

### III 中温に於ける加熱法( $600 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ )

この程度の温度を使用するのは一般に炭素鋼及び特殊鋼を焼入する場合とか鋼を滲炭化させるのに用いられて居る。鉛炉は前にも述べたとく  $900^{\circ}\text{C}$  以上では使用しにくいので  $900^{\circ}\text{C}$  以上ではソルトによる加熱法がよく使用されて居る。

#### 1. 炉の構造について。

この温度での加熱方法には低溫炉の場合のごとく外部加熱法を用いる場合と直接電気をソルトに通じて加熱する直熱式浴槽炉がある。前者は第1図のごとき形態で浴槽が更に上の様に工夫してあり後者は耐塩耐熱煉瓦例えばマグネシア煉瓦、クロム煉瓦、シリカモット煉瓦等を用い浴槽を作り適当な電極を挿入して、熔融塩を直接電極としてこれに電流を通じて、そのジュール熱に依つて温度を上昇せしめる炉で、特殊の抵抗配管である。電流直熱式は浴槽の一方の側に柱状の電極を挿入したものと、浴槽の両側に相对して平板状の電極を挿入したものがあり前者を第3図に、後者を第4図に示す。図中Aは電極、Bは耐塩耐熱煉瓦、Cは保固用煉瓦を示す。

電流直熱式浴槽炉に於ては、熔融塩が電磁対流作用を受けて、自動的な攪拌が行なわれ、浴槽の温度分布を均一にする特徴がある。しかし第3図に示す如く浴槽の一方に電極を集めめた方式では、電磁対流作用は烈しいが、浴槽がやや大型になると、矢印で示した如く電極の反対間にまで対流が達成され難く、從つて電極の附近のみが燃焼される恐れがある。又第4図に示す如く浴槽の両側に相对して電極があるとこの欠点は無くなるが、被加熱物に直接加熱電流が流れ被加熱物を電蝕する恐れがあるが、加熱時間が短いと大して問題とはならない。なお熔融塩は温度が上昇につれて抵抗が下り、増々電流が流れ温度が上昇するので普通の定電圧特性の變圧器を用いると温度を一定

に保持するのが困難である為、逆出力特性の変圧器を用い、温度が上昇してソルトの抵抗が下り電流が増加しようとすると、逆出力特性に依つて電流を制限して一定温度に復帰させる様にして居る。

外部加熱式ソルトバスで問題となるのはソルトの容器である。容器は温度が高いので内部からは熔融塩に触され、外部からは火炎等によつて酸化及び腐蝕を受けるので高温で熔融塩に依る化学的の浸透に耐える金属を用いなければならぬ。普通には軟鋼の打出物か耐熱物質及び耐熱鋼等の多くの容器が用いられて居る。故に外部加熱炉は900°Cではあまり用いられて居ない。

## 2. 使用するソルトの種類

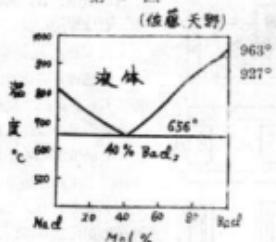
この温度では塩化物を主成分とするソルトが専ら使用されて居り、單塩で使用することはあまり多くは適当な混合塩として使用されて居る。

普通用いられる塩類の相融点は次のとくである。

塩化 バリウム ( $BaCl_2$ )	963°C
塩化ナトリウム ( $NaCl$ )	803°C
塩化カルシウム ( $CaCl_2$ )	777°C
塩化カリウム ( $KCl$ )	775°C
炭酸ソーダ ( $Na_2CO_3$ )	856°C
硼砂 ( $Na_2B_4O_7$ )	748°C

一般によく用いられるのは塩化バリウムと塩化ナトリウム(食塩)であつてその混合割合による熔解温度は第5図に示す。すなわちMol%で40%  $BaCl_2$ (重量%では30%  $NaCl$ )の場合最も熔解温度は低く 656°C となる。

第5図



融液及び酸化用ソルトとしては  $KCN$ ,  $NaCN$  を主成分とするものが用いられるが有毒ガスを発生するので使用には注意が必要である。

## V 高温に於ける加熱法(1100~1350°C)

この程度の高温を使用するのは高速度鋼及びこれに類する高合金鋼の熱処理にである。特に高速度鋼は機械工場では必ず云つていゝ程使用されて居るこの材料の熱

処理は問題となる。焼入温度は 1200~1350°C 位であるので普通の炉では温度を上げる事が容易でないばかりではなく火炎を直接(バイト等)にあてて加熱するのでその表面の酸化及び脱炭又は増炭を生じる。この悪影響を弱くするのに硼砂等が用いられて居る。バイトの場合は焼入後相当表面が研削されるのであまり問題とならないが、すでに機械加工が行なつてあるフライス、ドリル、型等ではこの焼入法では感心出来ない。これ等の工具鋼の焼入にはほとんどソルトバスが用いられ外部加熱炉は高温なのでほとんど使用されず、電気直熱式電気炉が専ら使用されて居る現状である。

### 1. 炉の構造について

電気直熱式浴槽の構造は前項で述べたごときものである。しかし溶槽材はソルトが高温になるのでシャモクト煉瓦では壽命が短く、特に緻密なクロム又はマグネシア煉瓦等の耐酸耐熱煉瓦が用いられ、電極材料は牛頭用均には軟鉄材が用いられるが高温では壽命が短くなるので、Ni-Cr 等を含む耐熱鋼が用いられて居る。

### 2. 使用するソルトの種類

使用されるソルトは  $BaCl_2$  を主体としてこれに食塩又は硼砂を加えて用いられて居るが、食塩を加えたソルトは 1100°C 以上になると相当白煙を生ずる。この白煙は  $BaCl_2$  でも 1250°C を越えると生ずる。この白煙は人目には殆んど(絶対とは云えないが)無害である。硼砂を加える事はあまり感心しないと云う研究者も居り、最近は  $BaCl_2$  のみを用いる事が多い。当試験場でも  $BaCl_2$  を単独に用いているが、ソルトが酸化して浴面に薄い膜が出来ソルトの温度が肉眼で判定しにくくなるので、この時には硼砂をほんのすこし入れて浴面の薄膜をのぞく時に用いる。

## VI 直熱式ソルトバスの製作例

1. 炉の大きさ ソルトバスの変圧器は前に述べたごとく逆出力特性変圧器を用い、普通220Vを30~10Vに落し、二二次側の電流を大きくして用いる。変圧器の容量とソルト溶槽の大きさとの関係は第1表に示すごとくである。

第1表

溶槽寸法	使用温度°C	700~900	900~1200	1200~1350
20 × 20 × 20	15 KVA	27 KVA	30 KVA	
25 × 25 × 25	27 Φ	49 Φ	50 Φ	
35 × 35 × 35	45 Φ	80 Φ	95 Φ	
50 × 50 × 50	85 Φ	150 Φ	195 Φ	

当試験場には從来高速度鋼製工具類を熱処理する適当な炉がなく是非高温用ソルトバスがほしいと思つて居た所、容量27KVAの使用温度700~900°Cのソルトバス用電圧器が手に入つたので、此の窓型器を用いて使用温度1200~1350°Cの炉を作製した。浴槽の大きさは235(深)×160(横)×200(深)mm<sup>3</sup>とした。炉の型式は温度の均一度を考え第4図の型式とし、電極は可動式として始動時は電極間の距離を小さくして切り、使用時には電極を開いて用いるようにした。又小物部品の熱処理に用いる12×12×15(cm)<sup>3</sup>の補助炉も併せて製作した。

### 2. ソルト槽の造りかた

使用炉材としてはすでに述べたごとく緻密なクロム煉瓦、マグネシア煉瓦が用いられる。浴槽は一つのプロック煉瓦を所要の大きさに製作したもののが理想的で断続したソルトが浴槽外にもららないが、この浴槽は非常に高価になるので、普通工場では燃費費を低下させる爲普通形状のマグネシア煉瓦等をつみかされて浴槽を作製する。當場に於ても、この方法を採用しクロム煉瓦を使用した。この場合、煉瓦のつぎ目から熔解ソルトがもれ出るので、煉瓦は充分に合せをして煉瓦をしつかりと締め付けに燃焼せねばならない。最初のソルト熔解時にソルトは或程度浴槽外にもれるが、外部に出たソルトは凝固してソルト自身がそれ以上ソルトの外部もれを防ぐための、第2回目からは浴槽ソルトのもれはほとんどなくなる。燃炉材はクロム煉瓦を始め用いて見たが、筆者の從來の経験から云えどマグネシア煉瓦の方が壽命は長い様である。

### 3. 炉の運転について

炉の始動はソルトが融解して居るので、このままで電流が通らないので、電極間にニクロム線を置くか又は

アーカにより電極間に熔解ソルトの溝をつけ、後は自動的に炉温は上つて来る。二次側の電圧は普通30V以下であるので、人間に危険はほとんど感じない。製作した大型の浴槽では19~22V、小型炉では12~14Vで、1250~1300°Cの温度を保持する事が出来た。

## VII あとがき

ソルトを用いる加熱法としては電気直熱式加熱炉が理想的であるが設備費が相当かかるので、900°C位までの使用温度では外部加熱方式を用いると設備費はほとんどかからず、工場でもソルトを用いる加熱法が可能となる。低温用加熱法には専ら外部加熱法が用いられ、高温用加熱法には直熱式加熱法が用いられて居る。中温用加熱法には両者が使用され、この場合の浴槽は外部加熱法では軟鉄又は耐熱鋼が用いられ、直接加熱法ではシャモット煉瓦が用いられて、高温用直接加熱法にはマグネシア、クロム煉瓦等が用いられて居る。使用ソルトは低温では硝酸塩等で中、高温では食塩と塩化バリウムの混合塩が用いられる。

ソルトによる加熱法は熱処理時に工作物の表面を酸化、脱炭させないので製品の表面は綺麗であつて、しかも均一加熱が可能で製品の質が向上し作業率もよいので、作業の性質により今後ソルトによる加熱法を採用される事を希望する。尚、炉製作に協力下さった池田哲郎君に深く感謝の意を抱かず。

## 参考文献

- 佐藤知雄：最新金鋼学大系、6 (1940)
- 阿部秀夫：金剛、23 (1953), 7

二神乳四加及各科員一同

表 28 年度 診斷各科別件數總括表

性別	年月別	被 診		相 談		接 触		指 導		計		依 頼		組 合		試 驗		工 作		其 他		計	
		機械科	全鋼料	化學科	全鋼料	機械科	全鋼料	化學科	全鋼料	化學科	全鋼料	化學科	燃燒試験	材料試験	機械分析	金屬分析	試験	工作	その他の	計	計	計	
4 月	10	20	12	42	2	5	2	9	41	1	4	19	3	2	2	2	72	72	123	123	123		
5 月	15	17	19	51	3	5	8	34	8	11	8	2	2	8	73	73	73	132	132	132			
6 月	9	24	21	54	5	5	10	28	17	10	8	9	1	73	73	73	137	137	137				
7 月	13	18	19	50	5	4	3	12	33	10	13	28	1	3	2	90	90	152	152	152			
8 月	6	16	14	36	6	3	4	13	36	10	17	33	10	6	13	13	13	125	125	174	174		
9 月	12	16	19	47	3	5	3	11	38	10	19	24	2	10	10	10	10	103	103	161	161		
10 月	12	27	22	61	5	2	6	13	18	4	16	18	5	3	7	7	7	71	71	145	145		
11 月	13	30	23	66	4	6	10	25	4	22	21	14	2	3	3	3	3	91	91	167	167		
12 月	9	22	14	45	5	3	8	16	5	26	12	4	3	66	66	66	66	66	119	119	119		
1 月	16	24	18	58	3	5	3	11	19	1	20	15	3	4	4	4	4	62	62	131	131		
2 月	9	24	20	53	9	6	15	33	10	30	28	4	3	2	2	2	110	110	178	178			
計	124	238	201	563	24	50	46	120	321	60	186	214	48	47	38	38	38	936	936	1,619	1,619		

## B 技術的会合(於吳工業試驗場) 28年度分

---

28. 4. 20.	万年筆用ペン先規格説明会	—	広島通産局
28. 4. 27.	鉄鋼表面の耐熱処理に関する講演会	東洋カロライジング	中平元俊氏
28. 5. 3.	製物の切味に就て シエルモールド法に就て	吳工業試験場	佐久間安正氏
28. 5. 13.	広島市の中小企業に就て	工業技術院	渡辺被官
28. 5. 19.	中共地区の化学工業に就て	理学博士	井爪清一氏
28. 6. 10.	鐵工業適地診断実施打合せ会	中小企業庁	指導課被官
28. 6. 15.	ガス、電弧溶接に関する講演会	元帝船接学校長	小山雅太郎氏
28. 7. 30.	熔接技術座談会	吳工業試験場	大比良健氏
28. 8. 12.	日本化学会中国四箇支部会合	阪大教授 工学博士	岡田実氏
28. 10. 28.	日本接着学会	—	日本化学会員
28. 10. 28.	ミーハナイト及米国接着技術	早大理学博士	飯高一郎氏
28. 11. 14.	日本機械学会見開会	川崎製鋼 工学博士	谷口光平氏
28. 11. 26.	熔接学会秋期学術講演会	広島大学	久笠敏氏外8氏
29. 1. 16.	鍛鉄、鑄物に関する講演会	元帝船接学校長	小山雅太郎氏
29. 2. 6.	超音波装置による物の厚さ測定に就て	吳工業試験場	大比良健氏
29. 3. 2.	シエル型鑄物研究会	川崎製鉄株式会社	坂口三郎氏
29. 3. 4.	熔接技術講習会	日本製鋼株式会社、国鉄、吳工試場員	大阪大学 工学博士 大西藤氏

---

昭和 29 年 3 月 25 日 印刷

昭和 29 年 4 月 1 日 発行

廣島県吳工業試験場報告 No. 5

編集兼発行人

吳市公園通 9-6 丁目 工試内二神證四郎

印刷所

吳市広町末次 宇都宮印刷工業株式会社

印刷者

宇都宮卓藏

発行所

吳市公園通 9-6 丁目 広島県吳工業試験場